



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**SIMULACIÓN DEL CONVERTIDOR CATALÍTICO DE UNA PLANTA DE
ISOMERIZACIÓN**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

GABRIEL GIOVANY CABRERA CARMONA



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Martín Guillermo Hernández Luna

VOCAL: Profesor: Carlos Guzmán de las Casas

SECRETARIO: Profesor: Rogelio Cuevas García

1er. SUPLENTE: Profesor: Aida Gutiérrez Alejandre

2° SUPLENTE: Profesor: Martín Rivera Toledo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA: MARTÍN HERNÁNDEZ LUNA

SUSTENTANTE (S): GABRIEL GIOVANY CABRERA CARMONA

Resumen.

Bajo la premisa de buscar procesos químicos cada día más eficientes, se realiza en este trabajo el análisis y eventual optimización de un proceso de isomerización propio de la industria de la refinación de hidrocarburos. Se contextualizan en primer plano las generalidades del proceso en sí, y en la medida en que se desglosan sus implicaciones se particulariza el trabajo a la planta isomerizadora de pentanos y hexanos ubicada en la refinería “Miguel Hidalgo”, como caso de estudio. Para efecto del análisis se modela matemáticamente la fenomenología catalítica de las reacciones implícitas, a manera de obtener un algoritmo de cálculo capaz de describir el comportamiento cinético y termodinámico de los convertidores catalíticos de la planta como principal sección rectora del desempeño del proceso en general. El modelo matemático está basado en una revisión y adecuación de la información de diseño, teórica, literaria y empírica, pero fundamentalmente en la adecuada discriminación de las características que principalmente afectan las variables que definen el comportamiento de los convertidores, tales como temperatura, flujo, etc.

Con el fin de facilitar el trabajo para encontrar las mejores condiciones de operación y manejo de la información, una vez elaborado el algoritmo de cálculo, se implementa como herramienta de cálculo una aplicación informática capaz de procesar rápidamente largas secuencias de cómputo requeridas para modelar el proceso. Así, con el fin de darle validez al trabajo realizado, el algoritmo, la secuencia de cómputo diseñada y la composición calculada como resultado, se someten a datos reales de operación de la planta.

Como eje de desarrollo para encontrar cambios en el régimen operativo de la planta que favorezcan la conversión de las reacciones de isomerización al equilibrio, se trata de manera especial la influencia que tiene la reacción colateral de hidrogenación de benceno (altamente exotérmica), cada vez que a bajas temperaturas aumenta la producción de isómeros altamente ramificados.

Índices

Tabla de contenido

Resumen.....	iii
Índices.....	iv
Objetivos.....	1
Hipótesis.....	1
Generalidades sobre la simulación de procesos.....	2
Capítulo I. EL PROCESO DE ISOMERIZACIÓN.....	3
I.1. Generalidades del proceso de isomerización.....	3
I.2. Selección de la planta.....	7
I.2.1 Descripción general de la planta.....	7
I.2.2. Sección de reacción.....	8
I.2.3. Convertidores catalíticos DC-301-A/B.....	9
I.3. Química del proceso.....	11
I.3.1 Isomerización de parafinas.....	11
I.3.2 Hidrodesintegración.....	13
I.3.3 Rompimiento de anillos nafténicos.....	13
I.3.4 Hidrogenación de benceno.....	14
I.3.5 Importancia relativa en la química del proceso.....	14
Capítulo II. FISICOQUÍMICA DEL SISTEMA REACCIONANTE.....	16
II.1. Hidrogenación de benceno.....	17
II.1.1. Modelo cinético para la hidrogenación de benceno.....	20
II.2. Isomerización de alcanos.....	26
II.2.1 Catálisis ácida.....	26
II.2.2 Mecanismo bifuncional.....	31
II.3. Termodinámica de las reacciones de isomerización.....	34
Capítulo III. MODELO DEL CONVERTIDOR CATALÍTICO.....	44
III.1 Balances molares aplicados a los convertidores DC-301-A/B.....	44
III.1.1 Modelo elaborado para el balance de materia.....	45
III.1.2 Equilibrio químico y balances molares.....	47
III.1.3 Balances estequiométricos.....	48

III.1.4 Combinación de los balances de materia y estequiométricos	52
III.2 Balance de energía	52
III.2.1 Estimación del incremento de la temperatura de los convertidores con el calor de reacción	53
III.2.2 Variación de la temperatura de los convertidores con el calor de reacción.....	56
III.3 Modelo cinético para las reacciones de apertura de anillo	57
III.3.1 Estimación de las constantes cinéticas k_2, k_3, k_4	58
III.4 Modelo del convertidor catalítico.....	60
III.5 Resolución del modelo de los convertidores catalíticos	62
Capítulo IV. SIMULADOR DE LA PLANTA ISOMERIZADORA.	64
IV.1 Manejo del simulador.....	65
IV.2 Validación del simulador	66
IV.2.1 Ajuste de los parámetros cinéticos.....	67
Capítulo V. SUMILACIÓN Y MEJORES CONDICIONES DE OPERACIÓN	70
V.1. Criterios para encontrar las mejores condiciones de operación.....	71
V.2. Efecto de las variables de operación en la operación de los convertidores	74
V.2.1 Efecto de la relación H_2/HC	74
V.2.2 Efecto de la temperatura de alimentación.....	78
V.2.3 Efecto del espacio tiempo.....	82
V.3.4 Efecto de la composición de la carga líquida	87
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	89
7. ANEXOS.....	91
7.1. Anexo I: Cinéticas para la hidrogenación de benceno encontradas en la literatura	91
7.1. Anexo II: Conversión de isómeros	95
7.1. Anexo III: Fechas operativas de la planta U-300 de isomerización de la refinería “Miguel Hidalgo”	97
Bibliografía	99

Índice de Tablas

Tabla 1: Estrategia general para el análisis de procesos.	2
Tabla 2: Números de octano para diferentes compuestos de interés.	5
Tabla 3: Tecnologías para la isomerización de alcanos.	6
Tabla 4: Relación de temperaturas de diseño alcanzadas en los convertidores.	9
Tabla 5: Sistema reactivo considerado para los convertidores DC-301-A/B.	15
Tabla 6: Calores de reacción por grupos reactivos dentro del convertidor.	15
Tabla 7: Tipos de modelos y sus combinaciones.	16
Tabla 8: Secuencia para el desarrollo del algoritmo de cálculo del convertidor catalítico.	17
Tabla 9: Secuencia de pasos en una reacción catalítica.	19
Tabla 10: Parámetros cinéticos para la hidrogenación de benceno.	25
Tabla 11: Calores de formación de iones alquilo.	28
Tabla 12: Relaciones de fugacidad.	36
Tabla 13: Propiedades termodinámicas empleadas en el algoritmo de cálculo.	41
Tabla 14: Coeficientes de actividad calculados en base a la corrida 1 del anexo III a 402 K.	41
Tabla 15: Compuestos considerados para la elaboración del modelo reaccionante.	45
Tabla 16: Reacciones involucradas en la elaboración del modelo reaccionante y sus respectivas conversiones.	46
Tabla 17: Balances de materia diferenciales para las especies H₂, B, cH, mcP, cP	47
Tabla 18: Resumen de balances estequiométricos para el total de especies consideradas en la elaboración del modelo reaccionante.	50
Tabla 19: Calores de reacción para cada una de las reacciones del sistema.	53
Tabla 20: Estimación de incrementos de temperatura por reacción ambos convertidores DC-301-A/B. Base de cálculo corrida 1.	55
Tabla 21: Conversiones parciales alcanzadas en los convertidores DC-301-A/B. Base de cálculo corrida 1.	56
Tabla 22: Conversiones globales observadas en el efluente del convertidor catalítico DC-301-B.	57
Tabla 23: Valores estimados de k₂, k₃, y k₄ para las diferentes corridas disponibles en el apéndice III.	59
Tabla 24: Carga en BPD y composición de naftenos e hidrógeno a la planta para las 3 corridas disponibles en el apéndice III.	59
Tabla 25: Valores de τ y RON del producto para las 3 corridas disponibles en el apéndice III.	85
Tabla 26: Coeficientes de los polinomios obtenidos para el equilibrio de parafinas.	96
Tabla 27: Fechas de operación de las corridas 1,2 y 3.	97
Tabla 28: Condiciones de operación de las corridas 1,2 y 3.	97
Tabla 29: Condiciones de operación de las corridas 1,2 y 3.	98

Índice de Ilustraciones

Ilustración 1: Esquema de las plantas que típicamente integran una refinería.	3
Ilustración 2: Secuencia para la producción de isómeros en la refinería "Miguel Hidalgo" ..	4
Ilustración 3: Diagrama de flujo de proceso DFP, sección de reacción.	10
Ilustración 4: Reacciones de isomerización.	11
Ilustración 5: Reacciones de hidrogenación.....	13
Ilustración 6: Reacciones de hidrogenación de benceno y apertura de anillo.	14
Ilustración 7: Mecanismo de reacción para la hidrogenación de Benceno.	21
Ilustración 8: Posibles etapas de iniciación en el mecanismo ácido para la isomerización de parafinas.....	27
Ilustración 9: Mecanismo monomolecular, para el reacomodo del pentano.....	29
Ilustración 10: Dialquilciclopropano estabilizado por resonancia.	29
Ilustración 11: Isomerización de n-Hexano.	30
Ilustración 12: Mecanismo bifuncional para la isomerización de alcanos.....	32
Ilustración 13: Determinación de equilibrios simultáneos	39
Ilustración 14: Solución de un sistema no lineal.....	40
Ilustración 15: Esquema global de reacción del sistema de estudio.....	46
Ilustración 16: Interfase de usuario de la aplicación PROC. PENEX.....	64
Ilustración 17: Metodología para el manejo del simulador PROC. PENEX.	65
Ilustración 18: Ejemplo de valores obtenidos en el cálculo de inspección para la corrida 1 del apéndice III.....	66
Ilustración 19: Valores obtenidos en el cálculo de inspección para las corridas 1 apéndice III.	69
Ilustración 20: Campos habilitados en el simulador para optimizar una corrida (campos sombreados en blanco).....	70
Ilustración 21: Interfase del usuario de la aplicación PROC. PENEX en estado de simulación.....	73
Ilustración 22: Interface del usuario tras disminuir al máximo la relación H_2/HC en la alimentación de la planta.....	77
Ilustración 23: Interface del usuario tras disminuir la temperatura de admisión al convertidor DC-301-A.	79
Ilustración 24: Interface del usuario tras aumentar la temperatura de admisión al convertidor DC-301-A.	81
Ilustración 25: Interface del usuario tras disminuir la temperatura de admisión al convertidor DC-301-B.	81
Ilustración 26: Interface del usuario tras ajustar la corrida 3 del apéndice III.....	86
Ilustración 27: Comparación de los incrementos de temperatura estimados en las corridas 1 y 2 del apéndice III.....	87
Ilustración 28: Interface del usuario tras disminuir la temperatura de admisión al convertidor DC-301-B.	88

Índice de Gráficos

Gráfico 1: Representación del sobredimensionamiento de los convertidores catalíticos de la planta isomerizadora.....	33
Gráfico 2: Representación gráfica para la minimización de la energía de Gibbs para dos reacciones.	35
Gráfico 3: Equilibrio de cadenas C_5 calculadas mediante la minimización de la energía libre de Gibbs.	42
Gráfico 4: Equilibrio de cadenas C_6 calculadas mediante la minimización de la energía libre de Gibbs.	42
Gráfico 5: Equilibrio de cadenas C_6 encontradas en la literatura.....	43
Gráfico 6: Perfiles de temperatura del convertidor DC-301-A a diferentes relaciones H_2/HC . Base de cálculo corrida I del apéndice III.	76
Gráfico 7: Perfiles de conversión (izquierda) y temperaturas en el efluente del segundo convertidor DC-301-B (derecha) a diferentes relaciones H_2/HC . Base de cálculo corrida I del apéndice III.....	77
Gráfico 8: Beneficio económico de la planta en función de la relación H_2/HC	78
Gráfico 9: Variación de la concentración de benceno al variar el espacio tiempo a la entrada de los convertidores.	83
Gráfico 10: Curvas de operación en función de τ a diferentes relaciones H_2/HC para la corrida 1.	84
Gráfico 11: Ganancia adicional en función de τ conforme disminuye la temperatura de operación del segundo convertidor para la corrida 1.....	85
Gráfico 12: Ganancia adicional en función de τ conforme disminuye la temperatura de operación del segundo convertidor para la corrida 3.....	86

Nomenclatura

SIGLAS Y ACRÓNIMOS	
<i>RON</i>	Research Octane Number
MON	Motor Octane Number
<i>LHSV</i>	Liquid hourly space velocity (hr^{-1})
<i>UOP</i>	Universal product oil
<i>BPD</i>	Barriles por día
<i>BO</i>	Parámetro barril-octano
ESPECIES QUÍMICAS	
<i>HC</i>	Cadena de hidrocarburo
<i>C₅</i>	Cadena de hidrocarburo de 5 carbonos
<i>C₆</i>	Cadena de hidrocarburo de 6 carbonos
<i>C₇</i>	Cadena de hidrocarburo de 7 carbonos
<i>nP</i>	n-Pentano
<i>iP</i>	i-Pentano
<i>nH</i>	n-Hexano
<i>2,2 MP</i>	2,2-Metilpropano
<i>2,2 DMB</i>	2,2-Dimetilbutano
<i>2,3 DMB</i>	2,3-Dimetilbutano
<i>2 MP</i>	2-Metilpentano
<i>3 MP</i>	3-Metilpentano
<i>B</i>	Benceno
<i>A_BH_{-i}</i>	Anillo aromático parcialmente insaturado
<i>cH</i>	Ciclohexano
<i>mcP</i>	Metilciclopentano
<i>cP</i>	Ciclopentano
<i>H₂</i>	Hidrógeno molecular
<i>O</i>	Oxígeno
<i>OH</i>	Grupo hidroxilo
<i>H₂O</i>	Molécula de agua
<i>C₂Cl₄</i>	Percloroetileno
<i>Cl</i>	Cloro
<i>Pt</i>	Platino
<i>Co</i>	Cobalto
<i>Ni</i>	Níquel
<i>Pd</i>	Paladio
<i>Ir</i>	Iridio
<i>Al</i>	Aluminio
Λ_{α}	Especie química genérica en una reacción
CONSTANTES Y PROPIEDADES	
<i>S_i</i>	Sitio activo de un catalizador para una especie <i>i</i>
<i>C_t</i>	Concentración total de sitios activos
<i>C_v</i>	Concentración de sitios activos vacíos
<i>C_{i-s}</i>	Concentración de sitios S ocupados por la especie <i>i</i>
<i>C_i</i>	Concentración de la especie <i>i</i>
θ_{iS_2}	Fracción de sitios activos S ocupados por la especie <i>i</i>

Simulación del convertidor catalítico de una planta de isomerización

P_i	Presión parcial de una especie i
k	Rapidez específica de reacción genérica
k_α	Rapidez específica de la reacción α
k_{ad}	Constante de adsorción
k_c	Coeficiente de transferencia de masa externa
K_i	Constante de adsorción de la especie i
$(K_{eq})_\alpha$	Constante de equilibrio termodinámico de la reacción α
$r_{i\alpha}$	Rapidez de reacción de la especie i en la reacción α
D_{AB}	Coeficiente de difusividad
δ	Espesor de la capa límite en un catalizador
D_p	Diámetro de partícula en catalizadores
μ_i	Potencial químico de la especie i
Cp_i	Capacidad calorífica del compuesto i
S_i	Entropía del compuesto i
dG	Función de estado Gibbs
ΔG_r	Delta G de reacción estándar
$f_{i\alpha}$	Fugacidad de la especie i en la reacción α
γ_i	Coeficiente de fugacidad de la especie i
R	Constante universal de los gases
ρ_c	Densidad volumétrica de un catalizador
E_a	Energía de activación
H_i	Entalpía del compuesto i
X_i	Conversión de la especie i
T	Temperatura
W	Cantidad de catalizador en toneladas
$\Delta T_{rex\alpha}$	Incremento de temperatura por efecto de la reacción α
ΔT	Incremento de temperatura
V	Volumen
τ	Espacio tiempo (hr)
v_{T_o}	Flujo volumétrico de carga
n_i	Cantidad en moles de la especie i
dn_i	Cambio diferencial de moles de la especie i
x_i	Fracción mol de la especie i
ν_i	Coeficiente estequiométrico de la especie i
$\nu_{\alpha i}$	Coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción α
$n_{i\alpha}$	Número de moles de la especie i en la reacción α
ξ_α	Avance de la reacción α
F_i	Flujo molar de la especie i
$X_{r\alpha}$	Conversión de la reacción α
FUNCIONES	
λ	Función matemática genérica
F	Función matemática genérica
\mathbf{X}	Vector avances de reacción
$P(T)$	Polinomio de tercer orden en función de la temperatura
a, b, c, d	Coeficientes de un polinomio de tercer orden
Δ	Incremento

UNIDADES	
<i>MPa</i>	Mega pascales
<i>hr</i>	Hora
<i>ppm</i>	Partes por millón
<i>%wt</i>	Por ciento en peso
<i>°C</i>	Grados centígrados
<i>kg/cm²</i>	Kilogramos por centímetro cuadrado
<i>K</i>	Grados kelvin
<i>m³</i>	Metros cúbicos
<i>kcal</i>	Kilocaloría
<i>kJ</i>	Kilojouls
<i>kmol</i>	Kilomol
<i>Nm³</i>	Metros cúbicos a condiciones normales

Subíndices y superíndices.

<i>i</i>	Especie química
<i>α</i>	Reacción química
<i>°</i>	Condición estándar
<i>o</i>	Condición inicial o de entrada
<i>f</i>	Condición final o de salida
<i>ref</i>	Condición de referencia
<i>rex</i>	Condición de reacción química
<i>t</i>	Total
<i>max</i>	Condición de máximo
<i>G</i>	Generado

Objetivos

- Desarrollar un algoritmo capaz de describir el comportamiento cinético y termodinámico de los convertidores catalíticos de la planta isomerizadora de pentanos y hexanos U-300 de la refinería “Miguel Hidalgo”.
- Determinar la importancia que tienen las reacciones colaterales exotérmicas en la isomerización de pentanos y hexanos.
- Proponer criterios para buscar el mejor desempeño de la planta isomerizadora.

Hipótesis

- Tanto el comportamiento termodinámico como cinético del sistema de estudio presentan un relativo grado de complejidad que puede no obstante modelarse de manera suficiente mediante un **tratamiento empírico de la información de operación de la planta** bajo el fundamento fenomenológico del sistema reactivo.
- La reacción altamente exotérmica de saturación de benceno paralela al sistema de isomerización de alcanos, es determinante e influye tácitamente en el comportamiento cinético y termodinámico de los convertidores catalíticos.
- Es posible favorecer el rendimiento de la planta mediante un adecuado manejo de las variables de operación, pues a bajas temperaturas se favorece la producción de isómeros altamente ramificados.

Generalidades sobre la simulación de procesos

Existen dos tareas importantes para los Ingenieros de proceso: la operación de instalaciones existentes y el diseño de plantas nuevas o modificadas, ambos objetivos conseguidos mediante el tratamiento matemático de la fenomenología de un proceso. La operación de una planta implica hacerla más eficiente y productiva a través de su análisis para encontrar las mejores condiciones de operación. Teniendo en cuenta que se manejan grandes flujos de materiales con un valor económico relativamente alto, es fácil intuir que incluso pequeñas modificaciones en las condiciones de operación repercuten fuertemente en la salud financiera de la planta. El modelo matemático desarrollado para la evaluación y toma de decisiones de algún proceso, deberá ser lo suficientemente robusto para lograr detectar dichas variaciones en su operación, sin por ello ser simplista. Para lograr que se cumpla eficaz y satisfactoriamente dicha tarea, deberá realizarse un análisis suficiente del proceso en sí, será necesario programar los sistemas de cálculo de forma que se puedan combinar las relaciones que describen las partes individuales de su naturaleza; habrá que evaluar los parámetros básicos de estas relaciones; pero de manera muy importante justificar las implicaciones que puedan traer consigo suposiciones y simplificaciones hechas al modelo matemático. La evolución del modelo deberá corregir las deficiencias seleccionadas para que al final se logre representar con aproximación razonable el comportamiento de las principales variables del proceso. A lo largo de este trabajo se tomará como guía la estrategia que Himmelblau & Bischoff sugieren para el análisis de procesos según la **Tabla 1** (Himmelblau, 1976, pág. 8).

Tabla 1: Estrategia general para el análisis de procesos.

1. Formulación del problema (necesidades de operación), objetivos y criterios.
 2. Inspección y clasificación del proceso.
 3. Determinación de las relaciones entre los subsistemas.
 4. Análisis de variables y relaciones para obtener un conjunto sencillo y consistente.
 5. Establecimiento de un modelo matemático mediante variables y parámetros.
 6. Validación del modelo.
 7. Aplicación del modelo: interpretación y comprensión de los resultados.
-

Capítulo I. EL PROCESO DE ISOMERIZACIÓN

I.1. Generalidades del proceso de isomerización

La isomerización de alcanos lineales es un proceso petroquímico ampliamente utilizado en la cadena productiva de la refinación del petróleo. Su finalidad es proveer de compuestos con alto octano, alternos a aquellos aromáticos tradicionalmente empleados para mejorar el pool de las gasolinas que se distribuyen como uno de los productos finales dentro de esta industria. La ilustración 1 posiciona el proceso de isomerización de cadenas C_5/C_6 junto con aquellas que contribuyen a la generación de gasolinas como son las unidades de reformación catalítica, alquilación y FCC (éstas últimas que manejan fracciones pesadas de crudo), dentro de una distribución típica de algunas de las diferentes plantas que integran una refinería.

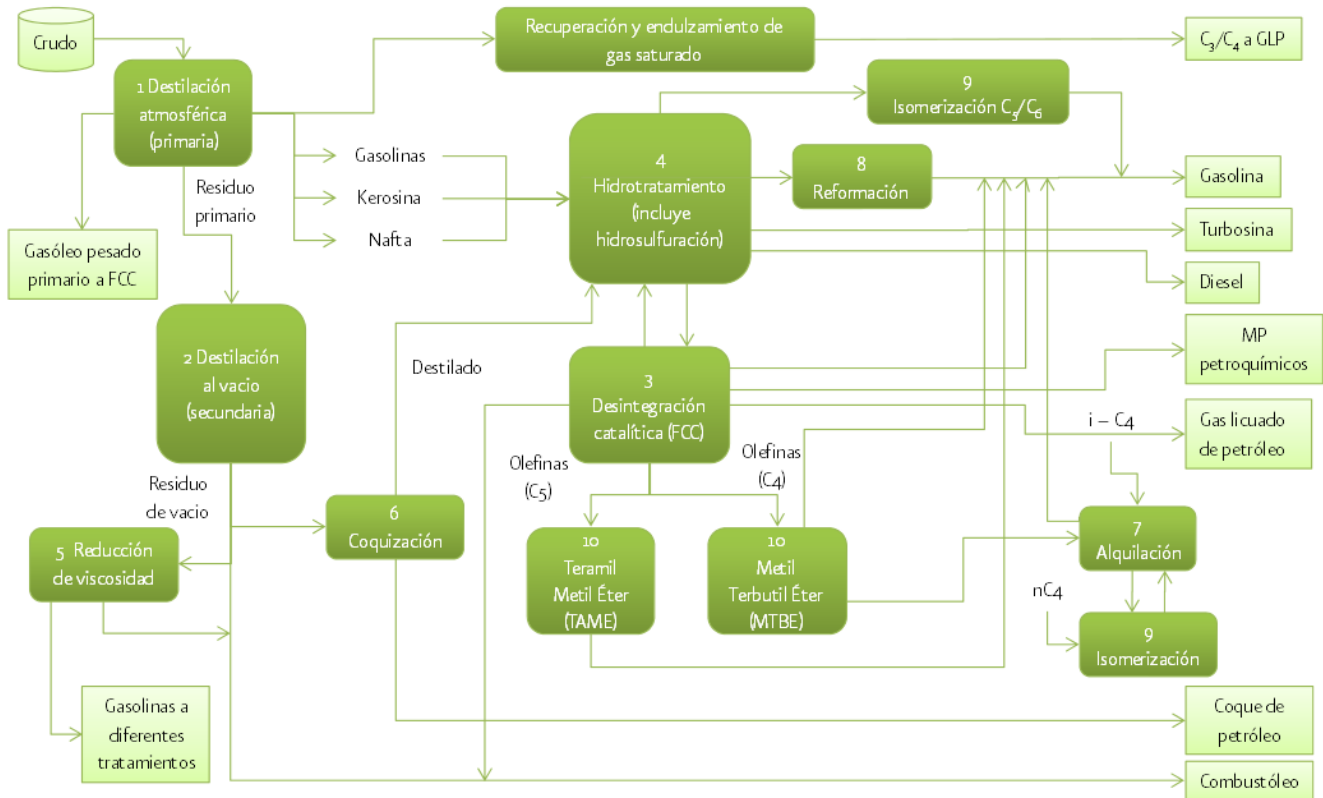


Ilustración 1: Esquema de las plantas que típicamente integran una refinería. (Prestvik, 2004, pág. 3)

Además de las plantas que contribuyen a la generación de gasolinas también existen aquellas que producen aditivos oxigenados que igualmente ayudan a mejorar la calidad del Pool de gasolinas, como lo son las plantas MTBE y TAME. La ubicación de una planta isomerizadora es tal que se encuentra al final de uno de los ramales del tren de procesamiento del arreglo de una refinería. La secuencia de proceso previo a la planta isomerizadora que estudiaremos en esta tesis, y que además pertenece a la refinería “Miguel Hidalgo” (Véase **Capítulo 3**) se muestra en el diagrama de la **ilustración 2**. Este proceso requiere hidrotratamiento debido a que el catalizador que se emplea en los convertidores es muy sensible al azufre.

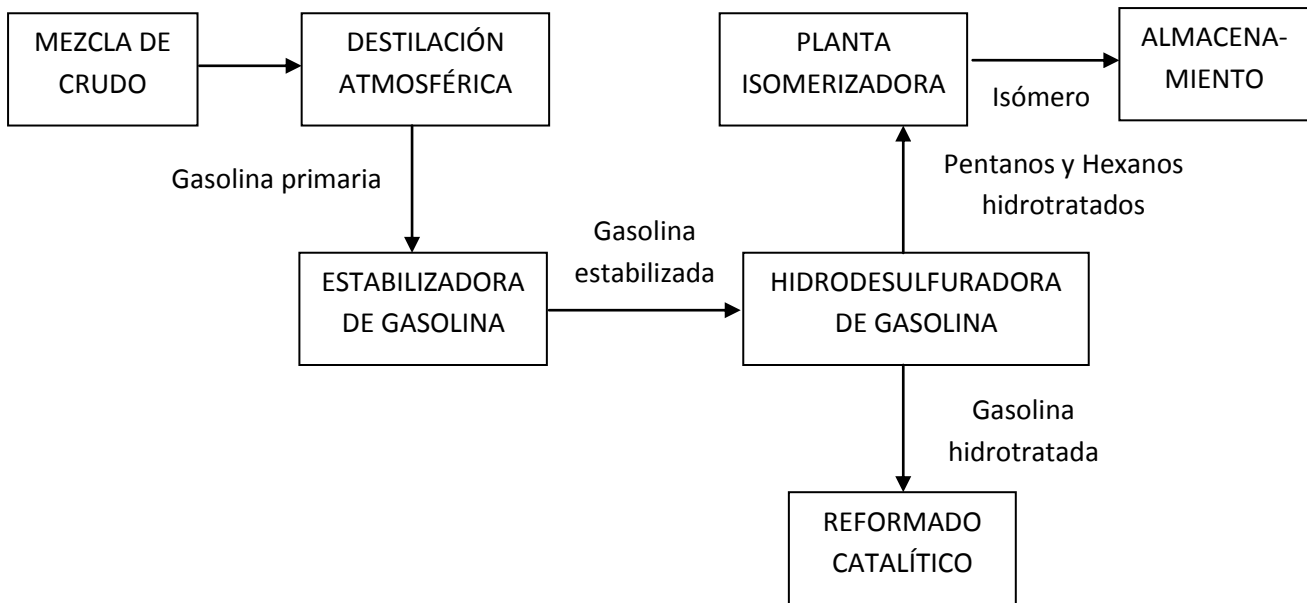


Ilustración 2: Secuencia para la producción de isómeros en la refinería “Miguel Hidalgo”.

En general las gasolinas producidas en una planta isomerizadora deberán tener la suficiente calidad antidetonante al momento de ser comprimidas y vaporizadas dentro del cilindro de un motor a combustión interna. Deberán mejorar la relación de compresión y eficiencia mecánica de los motores. Dos de los parámetros que más ampliamente suelen usarse para medir la calidad de las gasolinas son el RON (“Research octane number”) y el MON (“Motor octane number”). Mediante pruebas de laboratorio, es posible determinar valores bien definidos del octano de cada uno de los compuestos que comúnmente se encuentran en las gasolinas. Entre mayor sea la porcentaje presente de aquellos compuestos con octanos altos, mayor capacidad antidetonante tendrá una determinada gasolina.

**Tabla 2: Números de octano para diferentes compuestos de interés.
(Prestvik, 2004, pág. 12)**

Hidrocarburo	RON	RON de mezcla
Benceno	>100	120
Ciclohexano	83	110
Metilciclopentano	91.3	107
Ciclopentano	102	141
n-Pentano	61.8	62
i-Pentano	92.3	100
n-Hexano	24.8	19
2,2-Dimetilbutano	91.8	89
2,3-Dimetilbutano	105	110
2-Metilpentano	73.4	82
3-Metilpentano	75	85

Los procesos comerciales para la isomerización de naftas consisten en modificar la estructura molecular de parafinas como el n-pentano o el n-hexano que son hidrocarburos lineales con valores de octano sumamente bajos, a estructuras altamente ramificadas como el 2,2-Dimetilbutano (2,2DMB) con valores altos de octano, según se muestra en la **Tabla 2**. Uno de los principales problemas al intentar ramificar cadenas lineales es que estas reacciones no alcanzan conversiones adecuadas. Relaciones en el producto de 3:1 y 9:1 (ramificado:lineal) para el pentano y el hexano respectivamente, limitan la capacidad de las plantas isomerizadoras para generar gasolinas de alto octano.

La **Tabla 3** resume diferentes tecnologías aplicadas a nivel mundial para la isomerización industrial. Prácticamente todas emplean catalizadores sólidos para favorecer la producción de isómeros. Serán estos catalizadores los que determinen la configuración operacional de una planta como son las variables de temperatura, presión, LHSV, etc. Existen catalizadores promovidos, como la alúmina y no promovidos como las zeolitas, los óxidos y los sulfatos. En general aquellos catalizadores promovidos han demostrado alcanzar mejores conversiones posicionándolos con la mayor capacidad instalada a nivel mundial. Aquellos catalizadores no promovidos intentan penetrar en el mercado bajo la premisa medio-ambiental de disminuir la generación de subproductos típicos de los procesos clorados.

Simulación del convertidor catalítico de una planta de isomerización

Tabla 3: Tecnologías para la isomerización de alcanos.
(Yasakova, 2010)

Parámetro	Pt/zeolita		Pt/Al ₂ O ₃ clorada		Pt/ZrO ₂ -SO ₄
	UOP Zeolita HS-10	Axenes IP-632	UOP Penex I-8 Plus, I-82, I-84	Axenes IS 614 A (ATIS-2L)	UOP Par-Isom PI-242
Temperatura (°C)	260-280	250-270	120-180	120-180 (110-170)	140-190
Presión (MPa.)	1.5 - 3.0	1.5 - 3.0	3.0 - 4.0	2	3.2
LHSV h-1	2.0	1.0 - 2.0	1.5	2	2.5
Relación molar H ₂ /CH	4.0 : 1.0	(3-4) : 1	(0.3 -0.5) : 1	<1	2.0 : 1.0
Cloración/Lavado cáustico	No necesario			Necesario	No necesario
Secado de la alimentación	No necesario			Necesario	No necesario
Impurezas en la alimentación					
H ₂ O ppm	50	50	0.1	0.1	<=20
Nitrógeno ppm	1	1	0.1	0.1	1
Azufre ppm	50	50	0.1 - 0.5	0.1 - 0.5	1.0 - 5.0
Benceno %wt	5	5	<=1	<=1	<=10
C7+ %wt	2.0 - 3.0	2.0 - 3.0	<1	<1	<=5
Periodo de servicio (Tiempo de vida)	2-3 años (10 años)		-	IS 614 A Es capaz de regenerarse	2-3 c/pretratamiento (8-10 años)
RON					
Sin recirculación	78-80	80	83-86	83 (84-85)	81-83
Con DIP y DP	-	82	-	84 (85-86)	.
Con DIH	-	86	87-90 (Penex/DIH)	88 (89-90)	86-87 (Par-Isom/DIH)
Con DIP Y DIH	-	-	90-93 (DIP Penex/DIH)	-	-
Con DIP, DIH y DP	-	-	-	-	-
Recirculación en tamices moleculares	97-98	88-90	88-91 (Penex/Molex)	90-92	-
Rendimiento de isómero % Vol.	97-98	-	>=99	-	>=97
i-C ₅ /sum(C ₅) %wt	53-62		70-78		68-72
2,2-DMB/sum(C ₆) %wt	10 - . 16		30-36		20-27

I.2. Selección de la planta

Como caso de estudio se tomó la planta isomerizadora de la refinería “Miguel Hidalgo” de Petróleos Mexicanos ubicada en Tula de Allende, estado de Hidalgo. Tiene una capacidad de diseño para procesar 15,000 BPD de una corriente consistente en una mezcla de pentanos y hexanos provenientes de las unidades hidrosulfuradoras de naftas 1 y 2 (U-400-I y U-400-II respectivamente) de la propia refinería. La ingeniería básica fue desarrollada por la compañía Universal de Productos del Petróleo UOP (por sus siglas en inglés) y la ingeniería de detalle a través del Instituto Mexicano del Petróleo IMP.

La unidad isomerizadora de pentanos y hexanos utiliza el proceso Penex (Véase Tabla 3). La reacción tiene lugar en una atmósfera de hidrógeno sobre un lecho fijo de catalizador bifuncional (ácido/metálico) a base de platino soportado en alúmina llamado I-8 y que es suministrado por la UOP. La relación H_2/HC está sugerida por el licenciador, en un intervalo de tal manera que el hidrógeno alimentado se encuentre en exceso, independientemente de las reacciones que se lleven a cabo en los convertidores. **Como veremos más adelante, ésta relación es uno de los parámetros que más influencia tienen en la operación de la planta.**

Durante el proceso de isomerización se obtienen gas y producto isomerizado, los cuales se recuperan como productos, desarrollándose así el proceso en las siguientes secciones:

1. Acondicionamiento de la carga.
2. Reacción.
3. Estabilización y lavado cáustico.

Se hace una descripción general de la planta en I.2.1. En I.2.2 y I.2.3 se desglosa de manera detallada la sección de reacción, que es la que nos interesa, el DFP de esta sección se muestra en la página 10.

I.2.1 Descripción general de la planta

Los pentanos y hexanos libres de azufre se reciben de las unidades hidrosulfuradoras U-400-1 Y U-400-II a 38°C y 1.8 kg/cm² en el primer tanque de balance desde donde se bombea a 19.9 kg/cm² hacia un precalentamiento hasta 121°C en dos intercambiadores de

calor donde el primero utiliza como medio de calentamiento el efluente de la guarda de azufre a 121°C y el segundo, los fondos de la torre estabilizadora a 159°C. La corriente se alimenta a la guarda de azufre con el objetivo de asegurar el contenido de azufre en un máximo de 0.1 ppm en peso, un agente perjudicial al disminuir la actividad del catalizador de los convertidores depositándose en los sitios activos de éste. El efluente de la guarda se enfría hasta 38°C para ser enviado a los secadores de carga líquida con el objetivo de asegurar una carga de pentanos y hexanos a la sección de reacción libre de humedad, un agente igualmente perjudicial para el catalizador pues forma compuestos oxigenados (grupos OH) que sustituyen al Cl activo (del promotor) unido a la alúmina. La corriente de hidrocarburos es enviada a un segundo tanque de balance que dará la suficiente capacidad volumétrica para la operación de la sección de reacción. Por otro lado se alimenta a la planta hidrógeno de reposición proveniente de la red de hidrógeno de alta presión de la misma refinería a 60 kg/cm^2 y 100°C. La presión se reduce hasta 38 kg/cm^2 y se hace pasar por un separador para extraer cualquier líquido que pudiera arrastrar dicho gas. Así como la carga líquida, posteriormente el hidrógeno se alimenta a un par de secadores en serie para asegurar una carga a los convertidores libre de humedad. Finalmente, ambas corrientes de hidrógeno y de hidrocarburos se mezclan y se alimentan a la sección de reacción.

1.2.2. Sección de reacción

El objetivo principal de esta sección es llevar a cabo las reacciones de isomerización de la corriente combinada de pentanos, hexanos e hidrógeno, en dos convertidores catalíticos de lecho fijo que operan en serie para obtener un producto consistente en una mezcla de isómeros, reactivo, hidrógeno, y gases ligeros producidos durante las reacciones. La mezcla de alimentación aproximadamente a 30 kg/cm^2 se precalienta hasta 67°C con la corriente efluente del segundo convertidor catalítico a 123 °C en un primer intercambiador de carga combinada “fría”, posteriormente la mezcla se vuelve a precalentar en un segundo intercambiador de carga combinada “caliente” hasta 101 °C contra el efluente del primer convertidor catalítico a 150 °C. A la mezcla efluente del intercambiador de carga combinada caliente se le dosifica una pequeña cantidad de promotor del catalizador consistente en C_2Cl_4 (percloroetileno) y posteriormente se repuntará la temperatura de alimentación hasta 138 °C en un calentador de carga a base de vapor de alta.

I.2.3. Convertidores catalíticos DC-301-A/B

Los convertidores de isomerización DC-301-A/B en serie son los principales equipos de la planta. Cada reactor está empacado con **45.9 m³ del catalizador I-8 que poseen una densidad de 865 kg/m³** (UOP, 1996). La relación de temperaturas de diseño de las corrientes de entrada y salida en ambos convertidores DC-301-A/B se indican en la Tabla 4.

Tabla 4: Relación de temperaturas de diseño alcanzadas en los convertidores.

	K	C
T. entrada DC-301-A	411	138
T. salida DC-301-A	423	150
T. entrada DC-301-B	395	122
T. salida DC-301-B	396	123

La mezcla H₂/HC proveniente del precalentamiento se alimenta por la parte superior del reactor DC-301-A y el producto saldrá por la parte inferior aproximadamente a 150 °C debido al carácter exotérmico de las reacciones de saturación de benceno. A continuación el efluente de este primer convertidor se envía al intercambiador de carga combinada caliente EA-309-A/B para remover parcialmente el calor de reacción cediéndolo a la corriente de H₂/HC proveniente del intercambiador de carga combinada fría EA-308. El objetivo es alimentar la corriente parcialmente isomerizada a 122 °C al segundo convertidor DC-301-B en donde se completa la conversión deseada. El producto de este reactor se extrae para enviarse al intercambiador de carga combinada fría EA-308 donde cede su calor a la corriente de alimentación proveniente del segundo tanque de balance FA-308 para enfriarse hasta 99 °C. Finalmente el producto se envía a la sección de estabilización y lavado cáustico.

Simulación del convertidor catalítico de una planta de isomerización

Ilustración 3: Diagrama de flujo de proceso DFP, sección de reacción.

I.3. Química del proceso

Para modelar el convertidor catalítico se requerirá definir el comportamiento de las reacciones químicas que se desarrollan en paralelo o simultáneamente dentro del lecho empacado de ambos convertidores DC-301-A/B. Hay que mencionar que aunque el número de reacciones simultáneas, en paralelo e incluso en serie, posibles dentro de los convertidores catalíticos puede llegar a un número abrumador, sólo son unas pocas las que dominan el comportamiento y carácter del sistema reactivo, y con las cuales se puede describir y analizar suficientemente el sistema. En esta sección se mencionan sólo las reacciones que por sus características pueden repercutir sustancialmente en los perfiles de conversión y concentración de las especies en el efluente de los convertidores catalíticos. En los próximos capítulos se hará un desarrollo cuantitativo de las mismas.

I.3.1 Isomerización de parafinas

Se tienen por un lado la isomerización de pentanos y por otro lado la isomerización de hexanos. El número de isómeros posibles depende de la longitud de la cadena lineal y de los diferentes arreglos que puedan aceptar la configuración electrónica de sus átomos.

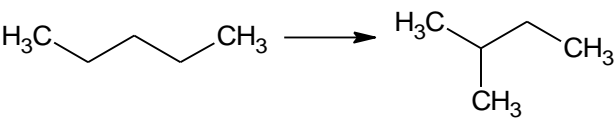
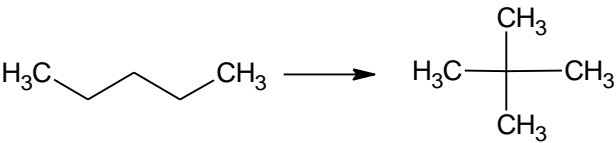
Isomerización de pentanos		Esquema
n-pentano (nP)	i-pentano 2-metilbutano (iP)	nP → iP
		
n-pentano (nP)	Neopentano, 2,2-metilpropano (2,2 MP)	nP → 2,2 MP
		

Ilustración 4: Reacciones de isomerización.

Simulación del convertidor catalítico de una planta de isomerización

Isomerización de hexanos		Esquema
n-hexano (nH)	2,2-dimetilbutano (2,2DMB)	nH → 2,2DMB
n-hexano (nH)	2,3-dimetilbutano (2,3DMB)	nH → 2,3DMB
n-hexano (nH)	2-metilpentano (2MP)	nH → 2MP
n-hexano (nH)	3-metilpentano (3MP)	nH → 3MP

Ilustración 4: Reacciones de isomerización.

Además de las reacciones de isomerización, que sobremanera son imprescindibles en el modelo a establecer, otras reacciones importantes son: hidrogenación de benceno, apertura de anillos nafténicos e hidrodeseintegración. El grado de importancia que cada una de ellas tenga ameritará o no profundizar en el mecanismo por el cual logran desarrollarse a las condiciones que operan la planta. Una manera sencilla de saber esta importancia es determinando el grado típico de conversión que alcanzan y su afectación al equilibrio de las

reacciones de isomerización. El hecho de que en determinado caso no sea necesario profundizar en el comportamiento de alguna reacción, no significa que no sea tomada en cuenta, sino se considerará que es suficiente una aproximación razonable de su comportamiento. La justificación de esta premisa se logrará únicamente sometiendo los resultados a datos de planta.

I.3.2 Hidrodesintegración

La hidrodesintegración se efectúa en el reactor dependiendo de la calidad de la carga, de la temperatura de la operación y está favorecida por la función ácida del catalizador. Las moléculas grandes C_7 's + tienden a hidrodesintegrarse más fácilmente que las moléculas pequeñas. Las parafinas C_5 y C_6 también se hidrodesintegran pero sólo hasta cierto grado. Si la isomerización no se efectúa adecuadamente la hidrodesintegración reducirá la producción de líquido incrementando la producción de calor, generando a su vez metano, etano, propano y butano.

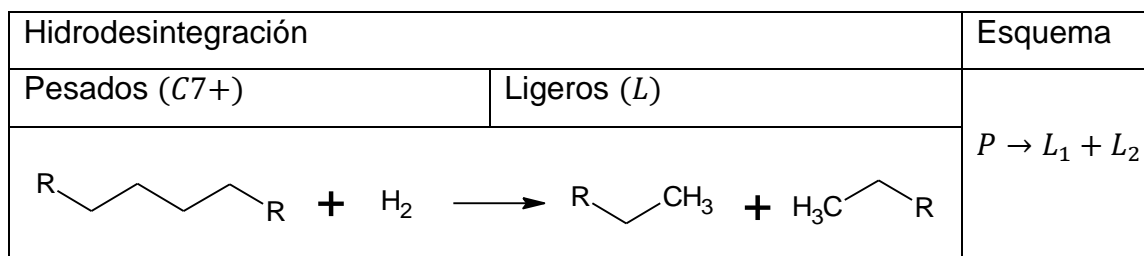


Ilustración 5: Reacciones de hidrodesintegración.

I.3.3 Rompimiento de anillos nafténicos

Los tres naftenos que típicamente están presentes en la alimentación son: ciclopentano, metilciclopentano y ciclohexano, éstos se hidrogenan para formar parafinas con una conversión de entre el 10% al 40%. En menor medida, ésta reacción también contribuirá al desplazamiento del equilibrio del hexano y el pentano al adicionar cadenas lineales susceptibles de isomerizarse a lo largo de los convertidores, además de contribuir ligeramente al incremento de la temperatura de los convertidores.

I.3.4 Hidrogenación de benceno

La carga a la unidad puede contener hasta un 5% de benceno. El catalizador I-8 saturará el benceno para producir ciclohexano (UOP, 1996). Esta reacción se efectúa rápidamente y a baja temperatura. La saturación del benceno no está limitada por las condiciones de operación de la unidad pudiéndose efectuar hasta una conversión muy cercana al 100%. La razón por la que esta reacción sea tan importante es porque es una reacción fuertemente exotérmica capaz de incidir en la sensibilidad del equilibrio termodinámico de las reacciones de isomerización.

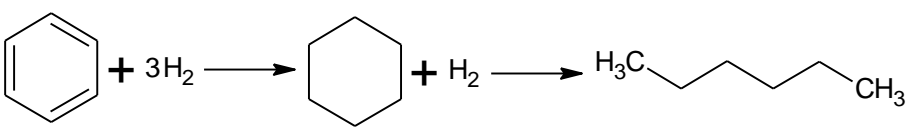
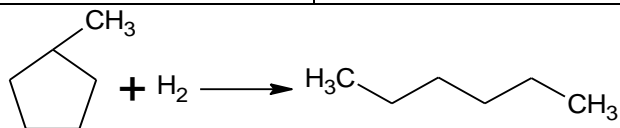
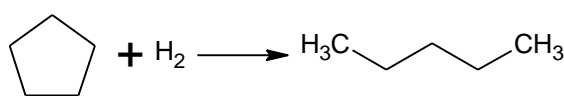
Hidrogenación de benceno	Rompimiento de anillos nafténicos		Esquema
Benceno (B)	Ciclo hexano (cH)	n-hexano (nH)	$B + 3H_2 \rightarrow cH + H_2 \rightarrow nH$
			
	Metilciclopentano (mcP)	n-hexano (nH)	$mcP + H_2 \rightarrow nH$
			
	Ciclo pentano (cP)	n-pentano (nP)	$cP + H_2 \rightarrow nP$
			

Ilustración 6: Reacciones de hidrogenación de benceno y apertura de anillo.

I.3.5 Importancia relativa en la química del proceso.

En la **Tabla 5** se muestran el total de reacciones que consideraremos. Como información adicional, se presentan en la **Tabla 6** los calores de reacción aproximados por grupo reactivo.

Es posible minimizar la influencia de las reacciones de apertura de anillos nafténicos pues no sólo no son tan exotérmicas, sino que además tienen poca conversión. Las reacciones de saturación de Benceno y las de isomerización son de facto importantes y requiere realizarse un estudio adecuado de las mismas. En cambio las reacciones de hidrogenación no se contemplarán cuantitativamente en el presente trabajo pues supondrían un esfuerzo y recursos fuera del alcance de esta tesis. Sin embargo un análisis de sensibilidad al respecto sí se aborda en el último capítulo. Por ejemplo, una carga enriquecida en benceno puede traer como consecuencia que la temperatura del convertidor se eleve lo suficiente como para favorecer la hidrogenación, afectando los resultados esperados.

Tabla 5: Sistema reactivo considerado para los convertidores DC-301-A/B.

No.	Nombre de la reacción.	Reacción.
1	Hidrogenación de benceno	$1B + 3H_2 \rightarrow 1cH$
2	Apertura de ciclohexano	$1cH + 1H_2 \rightarrow 1nH$
3	Apertura metilciclopentano	$1mcP + 1H_2 \rightarrow 1nH$
4	Apertura ciclopentano	$1cP + 1H_2 \rightarrow 1nP$
5	Isomerización de pentanos	$nP \rightarrow iP$
	Isomerización de hexanos	$nH \rightarrow iH$
6	Ramificación a 2,2,DMB	$nH \rightarrow 2,2DMB$
7	Ramificación a 2,3DMB	$nH \rightarrow 2,3DMB$
8	Ramificación a 2MP	$nH \rightarrow 2MP$
9	Ramificación a 3MP	$nH \rightarrow 3MP$

Tabla 6: Calores de reacción por grupos reactivos dentro del convertidor. (UOP, 1996)

Reacción	Calor de reacción (kcal/kmol)	Conversión típica
1. Hidrogenación de benceno.	-50000	100%
2. Apertura de anillo.	-11100	10%-40%
3. Hidrogenación de C7	-11100	50%
4. Isomerización	-2200	Equilibrio

Capítulo II. FISICOQUÍMICA DEL SISTEMA REACCIONANTE

En el campo de la Ingeniería de procesos, se pueden elaborar tres tipos de modelos y sus combinaciones (Himmelblau, 1976).

Tabla 7: Tipos de modelos y sus combinaciones.

1. Modelos fenomenológicos.
 2. Modelos de balance de población
 3. Modelos empíricos
-

Ejemplos de modelos fenomenológicos los constituyen aquellos basados en las ecuaciones de conservación de materia, momento y energía. Las distribuciones de tiempo de residencia y otras distribuciones temporales constituyen modelos de balance de población. Finalmente los ajustes de datos, por ejemplo mediante polinomios, son típicos en los modelos empíricos. Para el trabajo actual se hará una combinación tanto del modelo fenomenológico como del empírico para constituir la base de análisis de nuestro sistema. Este modelo combinado deberá ser capaz de describir matemáticamente el perfil de la concentración de las diferentes especies alimentadas al sistema a lo largo de los convertidores. El objetivo es que en base a una composición de alimentación, se logre predecir bajo condiciones normales de operación qué composición tendrá el efluente de los convertidores. Una comparación entre los resultados obtenidos contra datos reales de la planta indicará si es válido el modelo. Finalmente, ya que se halla validado el modelo, se sugerirán cambios en el régimen operativo para favorecer la producción de parafinas ramificadas capaces de aumentar el octano del pool de las gasolinas de la refinería.

Como punto de partida, para describir matemáticamente el perfil de concentraciones de nuestro sistema de estudio, deberemos conocer el comportamiento de las diferentes reacciones que se presentan en los convertidores catalíticos. El estudio independiente de las reacciones principales: hidrogenación de benceno e isomerización de alcanos constituirá el contenido del presente capítulo como fundamento para la construcción de nuestro modelo.

La segunda parte (capítulo III) describirá la manera en que el total de reacciones se interrelacionan dentro de los convertidores, según los balances de materia y energía pertinentes. La secuencia se resume en la **Tabla 8**.

Tabla 8: Secuencia para el desarrollo del algoritmo de cálculo del convertidor catalítico.

1. Descripción matemática de la transformación de las especies químicas presentes en el proceso, **capítulo II**.
 - a. Saturación de benceno.
 - b. Isomerización de alcanos.
 2. Descripción matemática de la variación de la concentración de las especies químicas dentro de un sistema bien definido, **capítulo III**.
 - a. Balances de materia.
 - b. Balance de energía.
-

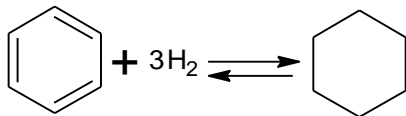
II.1. Hidrogenación de benceno

Es bien conocido que las reacciones de hidrogenación se catalizan heterogéneamente porque la actividad del enlace entre el hidrógeno y las superficies catalíticas, en particular metálicas, se incrementa al aumentar el número de orbitales d vacíos teniendo óptimos en metales como Co, Ni, Rh, Ru, Os, Pd, Ir y Pt. (Fogler, 2008, pág. 653). El equilibrio de las reacciones de deshidrogenación se favorece a altas temperaturas (al menos 200°C) en tanto que el equilibrio de las reacciones de hidrogenación se favorece a temperaturas más bajas.

La hidrogenación de aromáticos y en particular la de benceno, es una reacción relativamente estudiada por el interés que tiene en la industria. La obtención de ciclohexano es básico en la producción de materiales como el nylon-6 y nylon-66 (Hancock, 1975). Principalmente esta reacción es importante por el impacto ambiental que implican los aromáticos por su carácter cancerígeno. Situación que deviene en una estricta legislación ambiental a nivel global (Toppinen, 1996) aplicable principalmente a los combustibles y otros derivados del petróleo. La tendencia actual a desaromatizar gasolinas nace incluso como una respuesta equivalente

a la que fomentó su aromatización. La producción de aromáticos (como sucede en la reformación catalítica) perseguía en la década de los ochenta sustituir al Tetraetilo de plomo altamente tóxico como agente antidetonante. La nueva generación de combustibles demanda procesos que produzcan compuestos igualmente antidetonantes a aquellos que está sustituyendo. La virtud de la Isomerización es precisamente que posee ambos objetivos: desaromatizar los combustibles sin por ello perder su carácter antidetonante.

Lo que se busca con una expresión matemática del comportamiento de la transformación de las especies químicas, es principalmente lograr predecir qué conversión es posible lograr en una determinada reacción química, como en la desaromatización de naftas:



Además de saber el grado de máxima conversión posible, es aún más práctico saber qué tanto de esa conversión se obtendrá bajo determinadas condiciones. El primer objetivo es posible gracias al desarrollo del equilibrio químico y el segundo objetivo se trata por medio de la cinética de las reacciones. Como veremos la isomerización de alcanos es una reacción tan rápida que bajo las condiciones adecuadas se logra prácticamente la conversión predicha por el equilibrio y se dice que está limitada por el equilibrio. Por otro lado la hidrogenación de benceno es una reacción que bajo las condiciones a las que opera la planta en estudio, no existe una barrera termodinámica que limite su conversión. De hecho técnicamente se logra el 100% de ella. Sin embargo, es una reacción limitada por la naturaleza física de su medio reactivo, que según su configuración le permitirá o no lograr ese 100%. Se puede decir que a diferencia de la isomerización, la hidrogenación no es una reacción tan rápida.

La descripción de las reacciones catalizadas, está basada en los principios de Langmuir para adsorción de especies químicas. El procedimiento supone una secuencia de pasos reversibles basados en diversos mecanismos catalíticos. La rapidez total de reacción será igual a la velocidad del paso más lento, denominado paso limitante de la reacción (Fogler, 2008, pág. 656).

Tabla 9: Secuencia de pasos en una reacción catalítica.

1. Difusión de reactivos del seno del fluido a la superficie externa del catalizador.
2. Difusión de reactivos de la superficie externa del catalizador a la superficie activa.
3. Adsorción del reactivo a la superficie catalítica.
4. Reacción sobre la superficie del catalizador.
5. Desorción de los productos de la superficie catalítica.
6. Difusión de productos de la superficie activa del catalizador a la superficie externa
7. Difusión de productos de la superficie externa del catalizador al seno del fluido

Tanto la difusión externa como la interna, son un problema de transferencia de masa, y son importantes bajo regímenes donde la resistencia a dicha transferencia es suficiente como para por sí misma dominar la rapidez global del proceso, es decir, el paso que limita la rapidez de la reacción esta dado por la rapidez de transferencia de masa.

La difusión externa es una función de las condiciones hidrodinámicas del medio catalítico:

$$\text{Rapidez de transferencia} = \frac{\text{Fuerza impulsora}}{\text{Resistencia}} = \frac{\text{Fuerza impulsora}}{1/k_c}$$

Donde la magnitud de k_c reproducirá las limitaciones físicas y geométricas de la superficie donde se desarrolla el fenómeno de difusión:

$$k_c = \frac{D_{AB}}{\delta}$$

D_{AB} es un coeficiente de difusividad y δ representa el espesor de la capa límite que rodea la superficie catalítica y es una medida de la distancia que deben recorrer las especies químicas para llegar desde el seno del fluido hasta la superficie externa del catalizador. A velocidades altas de flujo de fluido (como las que típicamente se presentan en los procesos industriales de refinación), la capa límite es tan pequeña que es difícil que se puedan presentar limitaciones por transferencia de masa externa. En este trabajo se supondrá un modelo libre de resistencias a la transferencia externa.

La difusión interna limita la reacción principalmente cuando los reactivos requieren mucho tiempo para trasladarse de la superficie externa del catalizador hacia el seno activo del mismo. Esta situación dependerá principalmente del tamaño de partícula del catalizador o bien del D_p , diámetro de partícula. Supondremos que la limitación a la transferencia de masa interna ha sido una condición resuelta en el diseño del catalizador que utiliza la planta isomerizadora y no la consideraremos en el presente modelo, dejando única y exclusivamente los pasos 3 al 5 como posible limitantes de las reacciones involucradas.

II.1.1. Modelo cinético para la hidrogenación de benceno

Se han propuestos en la literatura diversos modelos cinéticos para la saturación de aromáticos según las condiciones a las que se opera. Algunos están determinados en fase gas, y presiones moderadas (Lindfors, 1993), (Mirodatos, 1993), (Shawn D. Lin, 1993). Sin embargo en los procesos de refinación a gran escala esta reacción normalmente se lleva a cabo en fase líquida y a altas presiones, como es el caso de los convertidores de la planta isomerizadora que se aborda en la presente tesis. Al respecto existen un número considerable de artículos (Saeys, 2005), (Toppinen, 1996), (Deepak Poondi, 1996), (Singh, 1999), (Konuspayev, 2009), (Saeys Mark, 2004). El problema radica en que son pocos los estudios que usan Pt como superficie activa del catalizador, que como se recordará de la sección I.2 es el elemento activo que se usa en los catalizadores de las plantas Penex.

Dentro de los diversos estudios que son posibles encontrar en la literatura existen diversos esquemas que modelan el comportamiento cinético de las reacciones de desaromatización (Shawn D. Lin, 1993), sin embargo de ellos es posible visualizar los siguientes puntos de discusión.

- Forma activa del hidrógeno: disociado o molecular. (Murzin, 1989)
- Adsorción competitiva de especies. (Toppinen, 1996)
- intermediarios y paso limitante de la rapidez. (Toppinen, 1996)
- Adición de los diferentes hidrógenos al anillo aromático como paso limitante de la rapidez. (Shawn D. Lin, 1993)

Precisamente en Lin y Vannice, atendiendo a estas ideas, se desarrollan 16 modelos diferentes de reacción a temperaturas de entre 317 y 364 K sobre catalizadores de Pt

soportado y se llega a la conclusión de que sólo un modelo es capaz de ajustar satisfactoriamente los datos experimentales. El modelo asume disociación competitiva del H₂ adsorbido, donde la adición del primer átomo de H es el paso limitante de la reacción. El mecanismo se indica en la **ilustración 7** y desglosa la reacción global en una secuencia de reacciones hipotéticas. De lo que se trata es de verificar si el modelo hipotético ajusta correctamente los datos experimentales como lo han hecho Lin y Vannice.

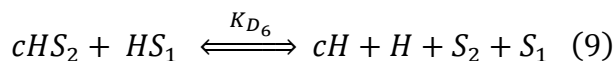
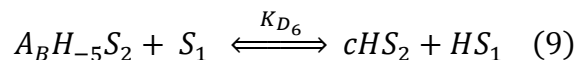
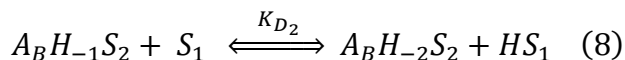
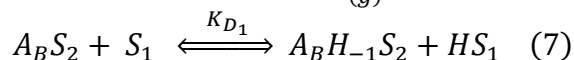
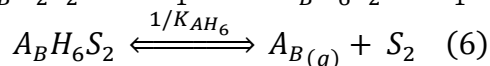
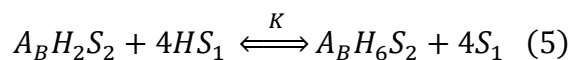
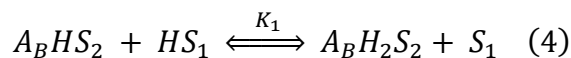
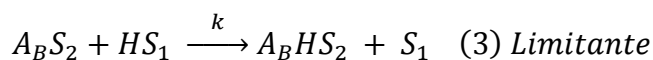
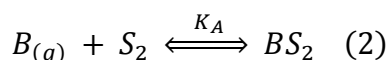
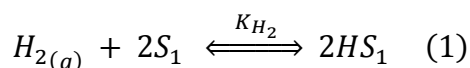


Ilustración 7: Mecanismo de reacción para la hidrogenación de Benceno.

Mecanismo dual donde S₁ representa un sitio de adsorción de hidrógeno y S₂ un sitio de adsorción de benceno;

A_BH_{-i} es anillo aromático parcialmente hidrogenado (Shawn D. Lin, 1993).

El principal fenómeno que describe estos pasos elementales es conocido como quimisorción. En este fenómeno se representa a las superficies catalíticas como una región poblada de sitios activos S vacíos o libres de cualquier especie química. Véase que en el modelo de Lin y Vannice se proponen dos tipos diferentes de sitios activos. La adsorción de una especie en determinado sitio se representa con una combinación de la letra que simbolice dicha especie y el símbolo que represente el tipo de sitio al que se adsorbe. La concentración molar total de sitios activos por unidad de masa de catalizador es igual al número de sitios activos por

unidad de masa dividido entre el número de Avogadro (Fogler, 2008, pág. 661), comúnmente se denota como C_t [$mol/g.cat$]. La concentración de sitios vacíos C_v es el número de sitios vacíos por unidad de masa de catalizador dividida entre el número de Avogadro. La concentración de sitios adsorbidos por la especie i se denota como C_{i-s} . Un balance de sitios contabiliza el total de sitios con especies adsorbidas y sitios vacíos.

$$C_t = C_v + \sum_i C_{i-s}$$

Si partimos del hecho de que la rapidez del paso limitante es proporcional a la concentración de sitios con benceno adsorbido como de sitios con hidrógeno molecular adsorbido, podemos obtener la siguiente expresión.

$$r = k\theta_{BS_2}\theta_{HS_1}$$

Donde k es la constante de proporcionalidad de la rapidez de la etapa limitante respecto a la fracción de sitios adsorbidos. Para lograr calcular la rapidez de este paso necesitamos en primer lugar expresar la concentración de sitios en términos de variables medibles, por ejemplo la concentración o la presión parcial de las especies involucradas. Para el caso del hidrógeno, que tiene una adsorción disociativa, según la reacción elemental (1) de la ilustración 7, la rapidez de adsorción es proporcional a la presión parcial de la molécula de hidrógeno presente en el sistema, porque esta tasa depende del número de colisiones de gas con la superficie (Fogler, 2008, pág. 664). Por otro lado para que una molécula se disocie al adsorberse es necesario que haya dos sitios activos vacíos adyacentes y la probabilidad de que esto suceda es proporcional al cuadrado de la concentración de sitios vacíos. Según éstos dos razonamientos, la rapidez de adsorción del hidrógeno será proporcional tanto a su presión parcial como al cuadrado de sitios vacíos en la superficie catalítica.

$$r \sim P_{H_2} C_{S_1}^2$$

Como la adsorción del hidrógeno es reversible, también es necesario representar la desorción. Esta sucederá cuando dos sitios adyacentes están ocupados por átomos de hidrógeno, y será por tanto proporcional al cuadrado de la concentración de sitios ocupados. La rapidez neta de adsorción se expresa como sigue:

$$r_{adH} = k_{ad}P_{H_2}C_{S_1}^2 - k_{-ad}C_{HS_1}^2$$

Donde k_{ad} y k_{-ad} son las constantes de proporcionalidad de adsorción y desorción respectivamente. El cociente de estas constantes es conocida como la constante de equilibrio de adsorción: $K_{H_2} = k_{ad}/k_{-ad}$ y describe el punto en el que el número de moléculas que se adsorben por unidad de tiempo es igual al número de moléculas que se desorben. De hecho en ese punto de equilibrio la tasa neta de adsorción es igual a 0, por lo que aplicando estas ideas y arreglando términos tenemos:

$$0 = k_{ad} \left(P_{H_2} C_{S_1}^2 - \frac{C_{HS_1}^2}{K_{H_2}} \right)$$

$$C_{HS_1} = C_{S_1} (K_{H_2} P_{H_2})^{1/2} \dots (a)$$

De la expresión anterior sólo falta eliminar el término de la concentración de sitios vacíos que no es un valor susceptible de medirse por medios convencionales. Retomando el balance de sitios para la adsorción de H_2 tenemos:

$$C_t = C_{HS_1} + C_{S_1} \rightarrow \text{En fracciones: } 1 = \Theta_{HS_1} + \Theta_{S_1}$$

$$\Theta_{HS_1} = \Theta_{S_1} (K_{H_2} P_{H_2})^{1/2} \dots (b)$$

Combinando ambas ecuaciones (a) y (b), arreglando y despejando obtenemos (c)

$$1 = \Theta_{S_1} (K_{H_2} P_{H_2})^{1/2} + \Theta_{S_1}$$

$$\Theta_{S_1} = \frac{1}{1 + (K_{H_2} P_{H_2})^{1/2}}$$

$$\Theta_{HS_1} = \frac{(K_{H_2} P_{H_2})^{1/2}}{1 + (K_{H_2} P_{H_2})^{1/2}} \dots \dots (c)$$

Que de hecho es la expresión a la que sin mayor preámbulo llegan Lin y Vannice para la fracción de sitios adsorbidos de hidrógeno (Shawn D. Lin, 1993). Ahora ya sólo faltaría deducir una expresión similar para la fracción de sitios con benceno adsorbido. El balance de

sitios deberá contabilizar sitios vacíos y sitios con especies adsorbidas tanto de benceno como de benceno parcialmente hidrogenado.

$$1 = \Theta_{S_2} + \Theta_{BS_2} + \Theta_{ABH-1S_2} + \Theta_{ABH-2S_2} + \dots + \Theta_{ABH-6S_2}$$

A través de la manipulación de las diferentes constantes de equilibrio de cada paso elemental donde está involucrada la molécula, y por un procedimiento semejante a como se hizo con el hidrógeno se llega a la siguiente expresión (d):

$$\Theta_{AS} = \frac{K_B P_B}{1 + K_B P_B + \sum_{i=1}^6 \left(\frac{\prod_{j=1}^i K_{Dj}}{(K_{H_2} P_{H_2})^{\epsilon/2}} \right) K_B P_B} \dots (d)$$

Para simplificar (d) Lin y Vannice asumen que de las 6 especies adsorbidas de benceno parcialmente hidrogenado, sólo una domina en la sumatoria del denominador, de hecho el valor de ϵ que mejor modele los valores experimentales indicará cuál es dicha especie. Reduciendo términos y sustituyendo (d) junto con (c) en nuestra ley de rapidez tenemos:

$$r = \frac{k (K_{H_2} P_{H_2})^{1/2} K_B P_B}{\left(1 + (K_{H_2} P_{H_2})^{1/2}\right) \left(1 + K_B P_B + \left(\frac{K_i^D}{(K_{H_2} P_{H_2})^{\epsilon/2}}\right) K_B P_B\right)} \left(\frac{(K_{H_2} P_{H_2})^{\epsilon/2}}{(K_{H_2} P_{H_2})^{\epsilon/2}}\right)$$

En esta expresión de rapidez se han factorizado y englobado las diferentes constantes de equilibrio en una sola representada por K_i^D , además de que se ha multiplicado y dividido por $(K_{H_2} P_{H_2})^{i/2}$ con la intención de arreglar y llegar a la expresión deseada (e) con sólo tres parámetros de ajuste $\left((k K_B), (K_{H_2}) \text{ y } (K_i^D K_B)\right)$. Lin y Vannice reportan los valores ajustados y se muestran en la **tabla 10**, siendo el valor de $\epsilon=1$ el que mejor modeló a diferentes temperaturas.

$$r = \frac{k K_A P_A (K_{H_2} P_{H_2})^{(\epsilon+1)/2}}{\left(1 + (K_{H_2} P_{H_2})^{1/2}\right) \left((K_{H_2} P_{H_2})^{\epsilon/2} + K_i^D K_A P_A\right)} \dots (e)$$

Las simplificaciones, suposiciones, valores y condiciones con las que se desarrolló el modelo anterior sólo son hipotéticos. Pueden distar mucho de las aplicables a la naturaleza

real de los convertidores catalíticos que se pretenden simular. Incluso aunque se emplee el mismo tipo de catalizador, hay muchas variables que modificarían tanto el modelo cinético como el valor de los parámetros de ajuste deducidos por Lin y Vannice: fase de reacción líquida y no gaseosa; composición de la alimentación y competencia por los sitios activos del catalizador; presiones altas en lugar de moderadas; etc.

**Tabla 10: Parámetros cinéticos para la hidrogenación de benceno.
Catalizador: Pt/Al₂O₃; i=1; fase gas. (Shawn D. Lin, 1993)**

	Temperatura (K)		
	313	337	356
$k K_B$	1.1	5.4	26
K_{H_2}	85	61	7.4
$K_i^D K_B$	1400	1800	920

Desgraciadamente no existen en la literatura modelos que contemplen todas las variables de nuestro interés, pues se requeriría un estudio particularizado en alguna planta piloto. Sin embargo sí es posible encontrar condiciones de operación que minimicen la variabilidad y la tarea consistirá entonces que de entre diferentes modelos se busquen aquellos o aquél que proporcione resultados más exactos al momento de operar una simulación. Hay que admitir que será necesario además de probar, manipular los parámetros de los diferentes modelos, hasta lograr una simulación más exacta. Incluso se podrían hacer ajustes numéricos muy formales de disponerse la facilidad operativa de una planta, pero desafortunadamente es algo fuera del alcance de este trabajo. Por ello sólo se podrá hacer un acercamiento con la información disponible en la literatura, que de antemano ya es bastante y muy valiosa.

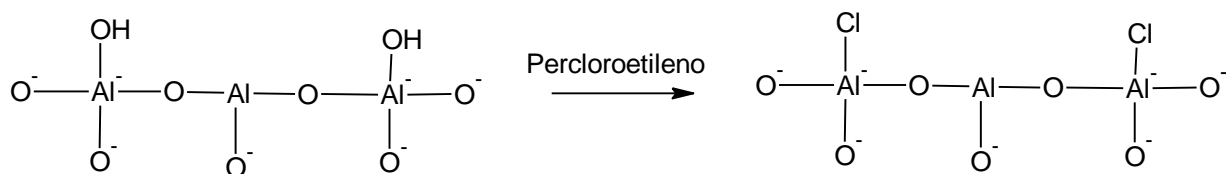
En el apéndice I se incluyen diferentes modelos con observaciones pertinentes, y se indica cuál fue el que mejor modeló el sistema de convertidores pertenecientes a la planta que se está simulando. **El apéndice III** presenta diferentes fechas operativas con datos de composición, temperaturas y presiones de los convertidores, obtenidas del sistema de control distribuido de la refinería “Miguel Hidalgo”.

II.2. Isomerización de alcanos

A diferencia de lo que sucede con la hidrogenación de benceno, la isomerización de cadenas C_5/C_6 no sólo genera un producto sino una mezcla de ellos. Los alcanos lineales son la clase más simple y menos reactiva de todos los compuestos orgánicos (Wade, 2004, pág. 80). A diferencia de otros grupos funcionales, éstos son apolares y por tanto malos electrófilos, tampoco tienen dobles enlaces que les proporcionen reactividad significativa, tienen carbonos disustituídos relativamente estables, etc. Por ejemplo la energía de disociación del enlace CH_3CH_2-H igual a 98 kcal/mol es alta en comparación a las 81 kcal/mol del enlace polar CH_3CH_2-Cl (Wade, 2004, pág. 134). Entonces: ¿Dónde se centra la actividad de los alcanos para lograr reacciones de Isomerización? Como veremos la reactividad de estos compuestos está limitada; sin embargo, bajo ciertas condiciones es posible lograr conversiones muy cercanas al equilibrio, gracias al medio catalítico bifuncional (ácido-metálico) empleado en el proceso Penex. Desarrollaremos de primera mano en 4.2.1 la función ácida del catalizador que nos dará un panorama introductorio sobre la reactividad de éstos compuestos. Posteriormente abordaremos en 4.2.2 el papel simultáneo de la doble funcionalidad ácido-metálica, que por sí misma también acarrea las reacciones colaterales de saturación de aromáticos vistas en la sección anterior y que son muy importantes para el trabajo de análisis del presente trabajo. La catálisis bifuncional incluye los mismos conceptos descritos en la catálisis ácida sólo que en diferentes pasos. Es importante enfatizar que **las reacciones de isomerización alcanzan la conversión predicha por el equilibrio, independientemente del proceso, condiciones de operación, mecanismo o ruta de reacción**, etc.

II.2.1 Catálisis ácida

En el caso específico del proceso Penex el promotor del catalizador (percloroetileno) incrementará la acidez de de la alúmina al sustituirle sus grupos OH^- por Cloros ácidos capaces de activar la isomerización de las cadenas lineales de alcanos al formarse HCl.



Las reacciones de isomerización que se catalizan por éste medio son mejor conocidas como reacciones en cadena y presentan pasos bien definidos (Sie, 1997, pág. 2809) que son:

- Iniciación: se genera un intermedio reactivo.
- Propagación: el intermediario reacciona para formar otro desencadenando la reacción
- Desactivación: pérdida de la actividad catalítica.

El mecanismo en cadena tiene una virtud de especial interés al momento de explicar las reacciones de isomerización, pues es capaz de responder a la pregunta: ¿Por qué se obtiene una mezcla de productos y no uno sólo?

En la **etapa de iniciación** se forma un carbanión a partir del contacto de una molécula neutra de hidrocarburo con el catalizador ácido gracias a la abstracción de un ion hidruro por medio del cloro (perteneciente al catalizador) que generará un estado de transición conocido como ion carbonio además de ácido clorhídrico como se muestra en la ilustración 8.

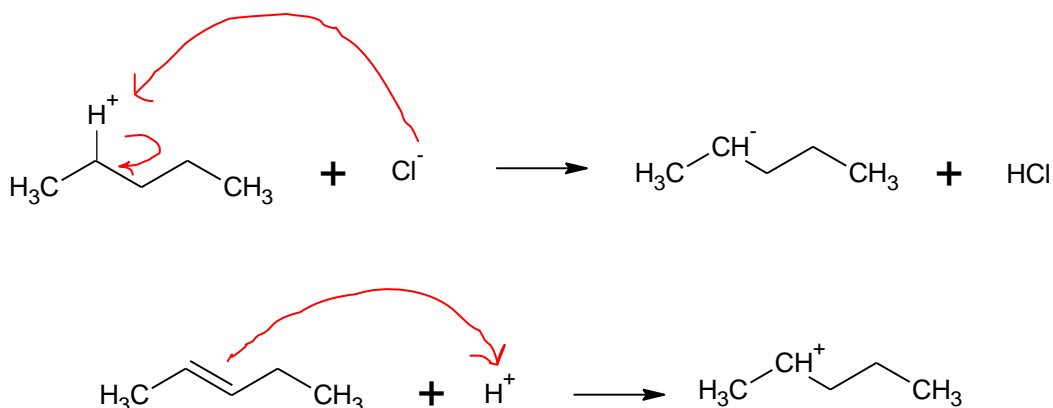
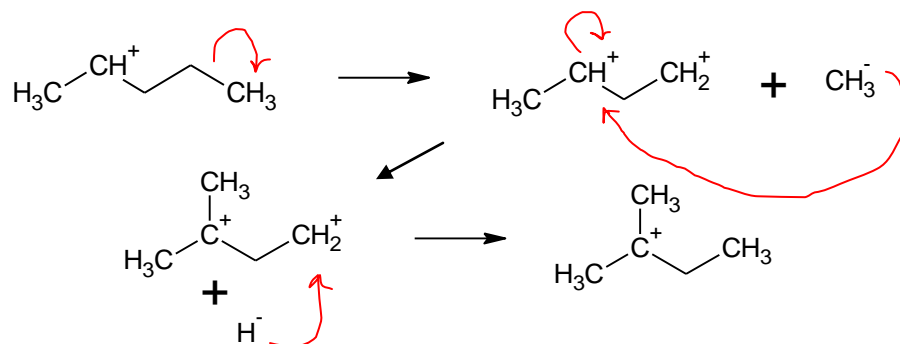


Ilustración 8: Posibles etapas de iniciación en el mecanismo ácido para la isomerización de parafinas.

La iniciación en el mecanismo bifuncional es aún más compleja, pues no se formará un carbanión, sino un carbocatión, porque en realidad la abstracción del protón no se hace sobre una parafina sino sobre una olefina formada en la función metálica del catalizador, como veremos más adelante. Posteriormente el carbocatión formado deberá tener una **etapa de reacomodo** de los átomos de carbono para ramificarse, y es uno de los pasos más discutidos en la formulación del mecanismo de reacción. De manera simple puede verse la etapa de reacomodo como si el grupo metilo se separara completamente del carbocatión

formado en la etapa de iniciación para después volverse a unir en otra posición de la cadena residual.



Sin embargo esta parte del mecanismo es muy poco probable pues el ion metilo es una especie con un estado energético sumamente excitado (véase la Tabla 11). De hecho para lograr separarse éste del carbocatión se requeriría la desconfiguración de un enlace sigma estable hacia un estado de transición con una energía de activación muy alta poco probable. Incluso otras reacciones se verían más favorecidas energéticamente, como por ejemplo, la adición de sustituyentes más largos que el metilo que poseen entalpías de formación menores (véase la Tabla 11) pero que en la realidad no se producen.

Tabla 11: Calores de formación de iones alquilo.
(Sie, 1997, pág. 2810)

Carbocatión	Tipo de ion	Calor de formación [KJ/mol]
Metilo	Primario	1080
Etilo	Primario	942
n-Propilo	Primario	913
n-Butilo	Primario	883
Isopropilo	Secundario	812
sec-Butilo	Secundario	795
ter-Butilo	Terciario	733

En su lugar se ha propuesto en la literatura un paso alternativo conocido como **mecanismo monomolecular**. En este mecanismo en vez de sugerirse una migración del grupo metilo hacia el carbocatión secundario formado en la etapa de iniciación, se postula el equilibrio

entre dicho carbocatión secundario y la formación de una estructura llamada dialquilciclopropano que es un ion pentavalente (ion carbonio). Este mecanismo fue propuesto por Condon (Condon, 1958, pág. 121) y Brouwer (Brouwer, 1968).

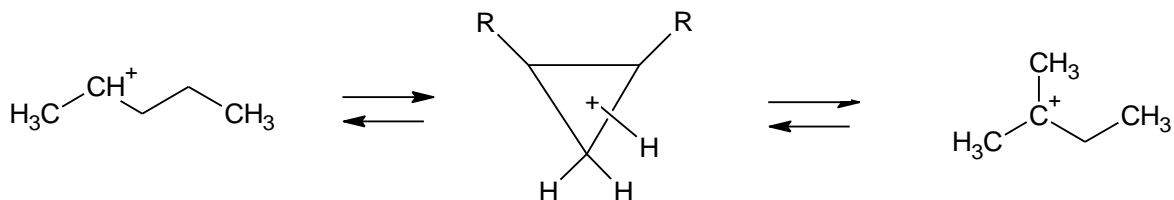


Ilustración 9: Mecanismo monomolecular, para el reacomodo del pentano.
(Condon, 1958)

La tensión inherente a su estructura ternaria aunada a la carga deslocalizada del protón, podrían suponer una especie que de igual manera sea energéticamente improbable, sin embargo ésta se estabiliza por resonancia favoreciendo su formación (Gates, 1992).

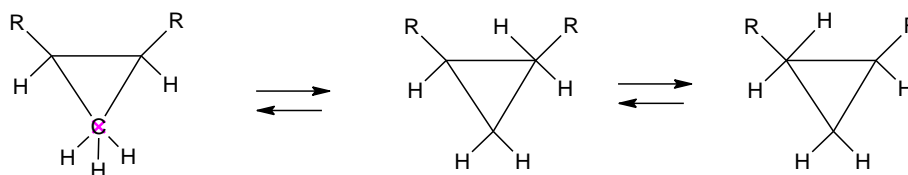


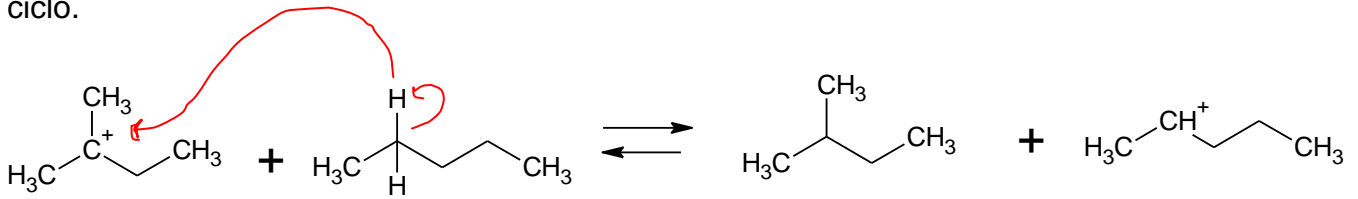
Ilustración 10: Dialquilciclopropano estabilizado por resonancia.
(Gates, 1992)

Este tipo de anillos ternarios son lo suficientemente estables que incluso se han llegado a aislar como es el caso del catión trifenilciclopropenilo (Nenitzescu, 1968). De hecho un argumento muy fuerte que soporta su formación como intermediario reactivo en la isomerización de cadenas de C_5/C_6 , es el hecho de que el ion carbonio postulado explicaría por qué aún en presencia del superácido $HSbF_6$ el n-butano no isomeriza a isobutano a temperatura ambiente, como sí lo hacen rápidamente el n-Pentano y el n-Hexano a sus respectivos isómeros (Oelderik, 1968), pues la ruptura del único enlace que produciría isobutano, implica la formación de un carbocatión primario, que como ya se ha visto, es energéticamente improbable. Por si el argumento pareciera aún insuficiente, otros estudios han corroborado mediante pruebas isotópicas en base al C-13 la manera en que las cadenas

Simulación del convertidor catalítico de una planta de isomerización

se reacomodan vía rupturas improductivas al intentar isomerizar el n-butano (Chavelier, 1977). Una implicación del mecanismo monomolecular es que como el número de posibles estructuras cíclico-ternarias se incrementa con la longitud de la cadena a isomerizarse, también la reactividad se incrementa con ésta longitud.

En la **etapa de propagación** el carbocatión de la etapa anterior colisionará con una nueva molécula lineal abstrayéndole un ión hidruro para estabilizarse, convirtiéndose en una molécula neutra. Se formarán así el isómero y un nuevo carbocatión capaz de reiniciar el ciclo.



De manera similar, el mecanismo ácido global para la isomerización de n-hexano, se representa en la **ilustración 11**.

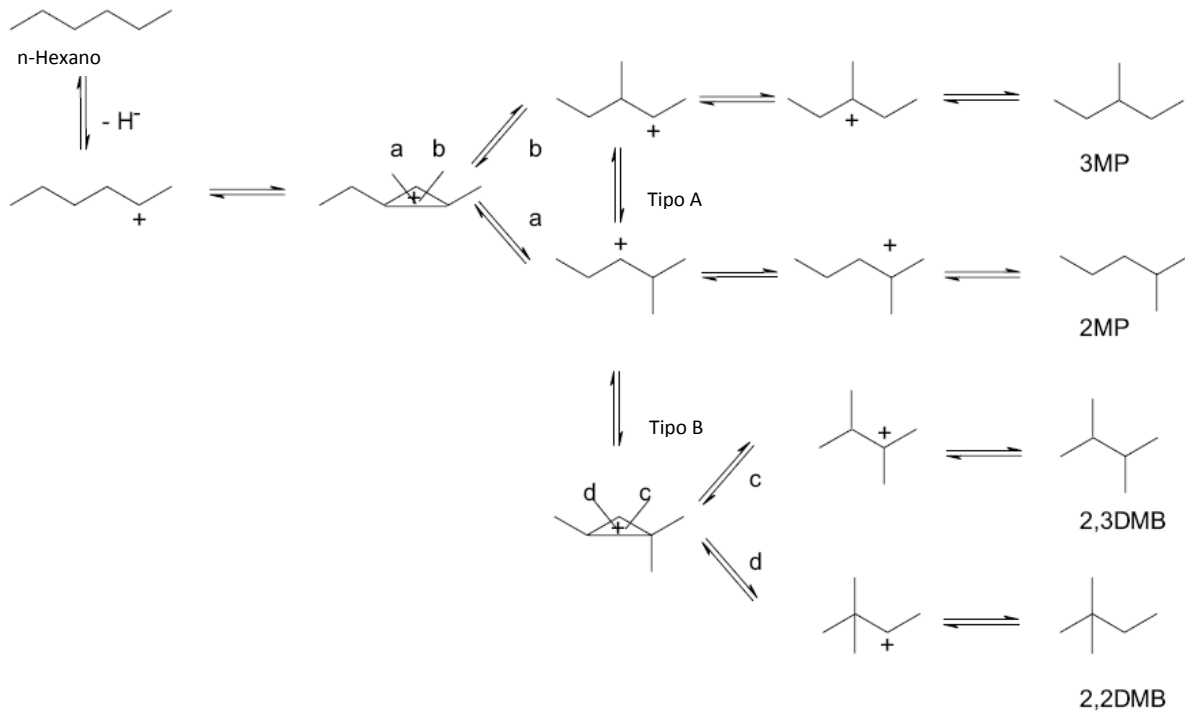


Ilustración 11: Isomerización de n-Hexano.

Por último la **etapa de desactivación** cierra el ciclo reactivo de la isomerización en cadena y se debe principalmente a la pérdida de HCl del sistema.

II.2.2 Mecanismo bifuncional

De las diferentes tecnologías utilizadas para la isomerización de alcanos lineales más ampliamente usadas a nivel industrial ninguna de ellas obedece a una catálisis exclusivamente ácida por las implicaciones que conllevaría el manejo excesivo de residuos catalíticos. En su lugar se ha hecho uso de una catálisis heterogénea de tipo bifuncional. Mills (Mills, 1953) encontró que la actividad de aquellos catalizadores para isomerizar alcanos que poseían sólo una función dehidrogenizante (metálica) o una función ácida, era considerablemente menor a aquella que se llevaba a cabo en un catalizador bifuncional. Con similares resultados Weisz (Weisz, 1962) encontró que la rapidez con que el n-hexano se convertía a sus respectivos isómeros en catalizadores a base de sílice-alúmina y platino era mayor que aquella reportada sobre sólo uno de estos componentes. Estudios similares se encuentran en Ciapetta (Ciapetta, 1953).

En la ilustración 12 se integran ambos mecanismos: ácido y metálico. La molécula lineal se someterá a la abstracción de hidrógeno molecular, el cual quedará fijado en el sitio metálico del catalizador generando un alqueno donde el doble enlace le proporcionará una mayor reactividad a la molécula. Posteriormente el alqueno lineal se saturará al tomar un protón del HCl parcialmente formado en la desprotonación del alqueno pasos más adelante, generando un carbocatión gracias a la función ácida del catalizador tal como se mostró en la ilustración 8, permitiendo así que la molécula se reacomode según el mecanismo monomolecular (Volkova, 2007). Ambos pasos, la protonación y el reacomodo han sido descritos en la sección anterior. Cabe decir que tanto Wills como Weisz proponen que es precisamente el reacomodo monomolecular el paso limitante de la reacción. El alcano ramificado se desprotonará gracias a la acción ácida del cloro activo en la alúmina formando un alqueno al estabilizarse la carga positiva del carbocatión mediante un doble enlace. Finalmente el alqueno ya ramificado se hidrogenará nuevamente en la función metálica del catalizador para desorberse como un alcano ramificado.

Simulación del convertidor catalítico de una planta de isomerización

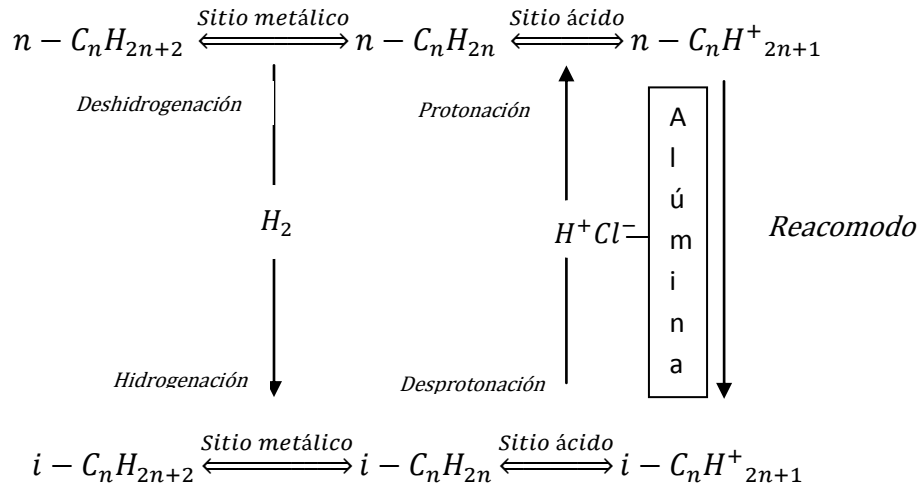


Ilustración 12: Mecanismo bifuncional para la isomerización de alcanos.
(Weisz, 1962)

La tarea de modelar matemáticamente el mecanismo cinético de las reacciones de isomerización de alcanos nos parece ser poco práctica. Sería poco viable intentar ajustar tantos parámetros cinéticos encontrados en la literatura al caso específico de estudio, sobre todo cuando tenemos una gran variabilidad de las condiciones de operación que modificarían sustancialmente los resultados teóricos en comparación a los reales. De entre las condiciones involucradas en la reproducibilidad de la operación de la planta tenemos:

- Tipo catalizador
 - Metal activo: Pd, Pt, Ni...
 - Soporte metálico: Al₂O₃, zeolitas, óxidos, sulfatos, combinación de ellos....
 - Selectividad del catalizador
 - Promotores
 - Inhibidores
- Formas de desactivación del catalizador
- Temperaturas de operación
- Presiones de operación
- Relación H₂/HC
- Espacio velocidad del convertidor
- Composición de la mezcla reactiva
 - Competencia por sitios activos

En su lugar, el problema se abordará simplificando el modelo matemático partiendo de la suposición de que las reacciones de isomerización alcanzan una conversión muy cercana a la del equilibrio. Esta simplificación se puede justificar partiendo del hecho de que **los convertidores comerciales a nivel industrial para la isomerización de alcanos normalmente se encuentran sobredimensionados**, permitiendo que las reacciones de isomerización no se encuentren limitadas cinéticamente.

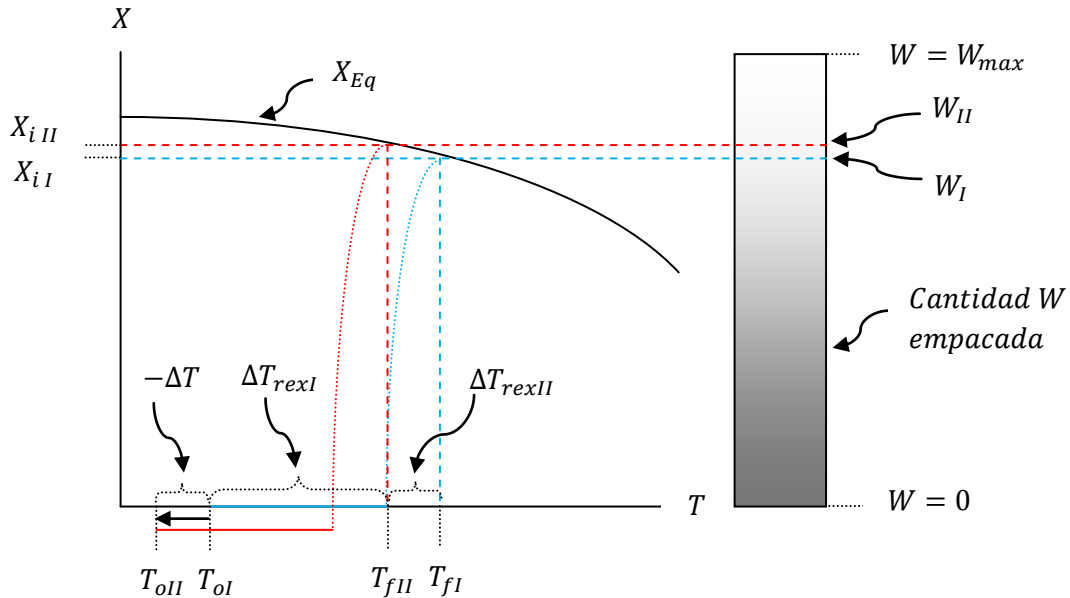


Gráfico 1: Representación del sobredimensionamiento de los convertidores catalíticos de la planta isomerizadora.

Para explicar el gráfico 1, supongamos una temperatura T_{fI} a la salida del convertidor dada por las contribuciones $\Delta T_{rexII} + \Delta T_{rexI}$ que representan respectivamente el incremento de temperatura por reacción de isomerización y en conjunto el incremento por el resto de las reacciones involucradas. Tras disminuir la temperatura de entrada al convertidor de T_{oI} a T_{oII} igual a $-\Delta T_o$ se tendrá igualmente una disminución de la temperatura del efluente dada por T_{fII} que provocará un incremento de la conversión del n-alcano i desde X_{iI} hacia X_{iII} según el carácter exotérmico de las reacciones de isomerización. Este incremento requerirá mayor cantidad W de catalizador empacado en el convertidor sin embargo no sobrepasará el máximo disponible, gracias al sobredimensionamiento, tal como se muestra, en el gráfico, donde W_{max} es mayor a W_{II} .

II.3. Termodinámica de las reacciones de isomerización

Para saber qué isómeros están favorecidos espontáneamente al someter las cadenas lineales de alcanos a una activación catalítica, utilizaremos el criterio de Gibbs de espontaneidad, el cual consiste en minimizar una función energética llamada energía libre y que varía con las propiedades del sistema (parámetros medibles) que son temperatura y presión, así como del potencial químico de las i especies:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Esta función energética es una medida de la energía libre contenida en las especies implicadas en una reacción química y expresa el residual energético disponible para llevar a cabo un proceso.

$$dG = \text{Energía libre de productos} - \text{Energía libre de los reactivos}$$

Si los niveles de energía de los productos son más bajos que los niveles de los reactivos (reacción en descenso) la reacción está energéticamente favorecida (Wade, 2004, pág. 130). La idea de que un proceso tiende a un mínimo energético (minimizar dicha función) se traduce en pensar que tiende a un estado en el cual el sistema ya no presenta una variación respecto a las propiedades que lo definen, es decir hacia un estado de equilibrio mejor conocido como equilibrio material, caracterizado porque en él la variación de la energía libre de Gibbs es nula (a temperatura y presión constantes)

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = 0 \dots (\text{Condición de equilibrio})$$

En particular a nosotros nos interesa el equilibrio químico de las α reacciones de isomerización mismas que se pueden representar matemáticamente de la siguiente manera:

$$\begin{array}{ccc}
 \text{Para una sola} & aA \rightleftharpoons cB & \text{Para múltiples} \\
 \text{reacción } \alpha & \downarrow & \text{reacciones } \alpha \\
 \xrightarrow{\hspace{1cm}} & 0 \rightleftharpoons \sum_i v_i \Lambda_i & \xrightarrow{\hspace{1cm}} \\
 & & 0 \rightleftharpoons \sum_{\alpha} \sum_i v_{\alpha i} \Lambda_{\alpha i} \\
 & & \begin{array}{c} \downarrow \\ \left[\begin{array}{cccc} v\Lambda_{11} & v\Lambda_{12} & \dots & v\Lambda_{1i} \\ v\Lambda_{21} & v\Lambda_{22} & & v\Lambda_{2i} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ v\Lambda_{\alpha 1} & v\Lambda_{\alpha 2} & \dots & v\Lambda_{\alpha i} \end{array} \right] \end{array}
 \end{array}$$

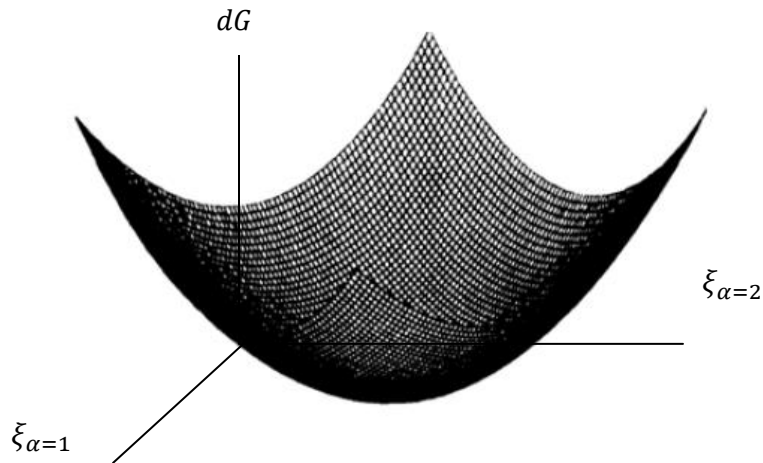
Donde el coeficiente estequiométrico $\nu_{\alpha i}$ representa la proporción con que reacciona una especie i respecto a las demás en determinada reacción α . Es decir que el cambio en el número total de moles Δn_i de una especie es proporcional a su coeficiente estequiométrico de dicha especie. A la constante de proporcionalidad que cumpla la igualdad se le conoce como avance de reacción (Levine, 2004, pág. 159)

$$\Delta n_{i\alpha} = n_{i\alpha} - n_{i_0\alpha} = \nu_{\alpha i} \xi_{\alpha} \dots (\text{Balance de materia})$$

Si se aplica un balance de materia a una cantidad diferencial de reacción (Smith, 1996, pág. 641) y luego combinamos con el criterio de equilibrio de Gibbs para un sistema de α reacciones tenemos el siguiente modelo matemático:

$$\frac{dG_{\alpha}}{d\xi_{\alpha}} = \sum_i \mu_{\alpha i} \nu_{\alpha i} = 0 \dots \text{Función(es) objetivo}$$

Gráfico 2: Representación gráfica para la minimización de la energía de Gibbs para dos reacciones.



Esto es, el potencial químico de cada una de las especies involucradas en un sistema reactivo, varía conforme se llevan a cabo las diferentes reacciones en las que cada especie participa. Esta variación continuará hasta que la energía de Gibbs de cada una de esas reacciones alcance su valor mínimo que además es común a cada una de ellas. Tendremos

entonces un sistema no lineal de α ecuaciones que convergen en dicho valor mínimo de energía libre.

$$\begin{aligned} \alpha = 1 &\rightarrow \frac{dG_1}{d\xi_1} = \sum_i \mu_{1i} \nu_{1i} = 0 \\ \alpha = 2 &\rightarrow \frac{dG_2}{d\xi_2} = \sum_i \mu_{2i} \nu_{2i} = 0 \\ &\vdots \\ \alpha = n &\rightarrow \frac{dG_n}{d\xi_n} = \sum_i \mu_{ni} \nu_{ni} = 0 \end{aligned}$$

Para resolver este sistema de ecuaciones es necesario expresar el potencial químico en términos de variables medibles. Una deducción típica se realiza para gases, sin embargo por medio de argumentos formales (Winterbone, 1997) que por simplicidad no se muestran aquí, se puede llegar a una expresión aún más general:

$$\mu_{i\alpha} = \mu^\circ_{i\alpha} + RT \ln \left(\frac{f_{i\alpha}}{f^\circ_{i\alpha}} \right) \dots (\text{Potencial químico})$$

Donde $\mu^\circ_{i\alpha}$ es el potencial químico de la especie i a un determinado estado de referencia, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura a la cual se evalúa el potencial químico, $f_{i\alpha}$ es la fugacidad de la especie i y $f^\circ_{i\alpha}$ es su fugacidad a un estado de referencia. El cociente de fugacidad es el de mayor importancia en esta expresión y puede tomar diferentes formas según la configuración del sistema que se esté trabajando, como podemos ver en la **Tabla 12**.

**Tabla 12: Relaciones de fugacidad.
(A. Nerón, 2012)**

$\frac{f_{i\alpha}}{f^\circ_{i\alpha}} = y_i P$	Mezcla de gases ideales. Estado de referencia a P=1 bar. Temperatura de la mezcla
$\frac{f_{i\alpha}}{f^\circ_{i\alpha}} = \phi_i y_i P$	Mezcla de gases no ideales. Estado de referencia a P=1 bar. Temperatura de la mezcla. Presiones de la mezcla de bajas a moderadas
$\frac{f_{i\alpha}}{f^\circ_{i\alpha}} = \gamma_i x_i$	Solución no ideal de líquidos descrito por un modelo de coeficiente de actividad (γ). Estado de referencia a P=1 bar

Sustituyendo la definición del potencial químico en nuestra función(es) objetivo y acomodando términos tenemos una expresión final susceptible de calcularse con información experimental reportada en la literatura.

$$\sum_i v_{i\alpha} (G_{m,T,i}^\circ)_\alpha = -RT \sum_i \ln \left(\frac{f_{i\alpha}}{f_{i\alpha}^\circ} \right)^{v_{i\alpha}} \dots (A)$$

Donde el lado izquierdo de la ecuación (A) es mejor conocido como la energía libre de reacción estándar, y en el lado derecho la constante de equilibrio termodinámico.

$$(\Delta G_r^\circ(T))_\alpha = -RT \ln \prod_i \left(\frac{f_{i\alpha}}{f_{i\alpha}^\circ} \right)^{v_i} \rightarrow (\Delta G_r^\circ(T))_{r\alpha} = -RT \ln (K_{eq})_\alpha$$

Dicha constante de equilibrio es una medida de la concentración de las especies en un sistema reactivo y tendrá un valor bien definido cuando el sistema haya alcanzado el equilibrio igual a la energía libre de reacción estándar, según la temperatura del sistema reaccionante. De tal manera que una vez correlacionadas estas concentraciones a una base de cálculo, será posible conocer las proporciones en el equilibrio. La energía de Gibbs para la reacción α como una función de la temperatura, está calculada en base a los estados de referencia mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G_r(T)_\alpha = \left(\sum_i v_i H_i^{ref} \right)_\alpha + \sum_i \left(\int_{T_{ref}}^T v_i C_{p_i} dT \right) - T \left(\left(\sum_i v_i S_i^{ref} \right)_\alpha + \sum_i \left(\int_{T_{ref}}^T \frac{v_i C_{p_i}}{T} dT \right) \right)$$

En general el procedimiento para determinar los equilibrios simultáneos, consiste en obtener mediante igualdades termodinámicas los valores por un lado de la energía libre de reacción y por otro lado mediante una ecuación de estado el valor de la constante de equilibrio. Ambos lados de la expresión requieren de información experimental que en sistemas simples es fácil de obtener en bases de datos termodinámicas o en fuentes literarias con un determinado grado de certidumbre. Sin embargo para sistemas complejos como el que estamos abordando, es difícil encontrar información que ajuste correctamente la fenomenología del sistema trabajado. El diagrama de la **ilustración 13** esquematiza el procedimiento a seguir, según una función objetivo como base para la formulación de un algoritmo iterativo que resuelva el sistema de α reacciones en equilibrio químico. Las propiedades termodinámicas a

las condiciones de operación (30 kg/cm² y 400 K) se tomaron de la base de datos del simulador de procesos Hysys (Aspen, 2007). El diagrama de la **ilustración 14** explica el procedimiento de cálculo para resolver el sistema de funciones objetivo no lineales, por el método de Newton-Raphson (Kiusalaas, 2005, pág. 160) que consiste en linealizar el sistema de ecuaciones en la vecindad de un vector solución propuesto (vector avance de reacción), el cual se irá corrigiendo iterativamente mediante la divergencia (Jacobiano) del modelo, hasta obtener un error significativo, determinado previamente bajo una tolerancia. Dado que fue difícil encontrar información para el cálculo de los coeficientes de actividad de cada una de las especies i , en un sistema de cinco especies, a altas condiciones de operación, se añadieron i ecuaciones objetivo que ajustaran dichos coeficientes haciendo coincidir la composición calculada con la composición del efluente de una corrida que presentara mínima hidrodeseintegración como base de cálculo (**véase caso 1 del anexo III**). El hecho de haber escogido una corrida con mínima hidrodeseintegración fue para excluir reacciones ajenas a las de isomerización de alcanos para asegurar que las proporciones alcanzadas en el equilibrio, y con ello los coeficientes de actividad obtenidos en dicha corrida, se pudieran generalizar para cualquier otro sistema. El procedimiento anterior se realizó a diferentes temperaturas obteniéndose los **gráficos 2 y 3**. Los datos termodinámicos estándar para las diferentes especies involucradas en el sistema se listan en la **Tabla 13**. Los coeficientes de actividad calculados se muestran en la **Tabla 14** y se determinaron a 402 K (Temperatura del efluente del convertidor DC-301-B del **caso 1, véase Anexo III**), porque tentativamente ésta sería la temperatura a la que se alcanzó el equilibrio que dio el carácter definitivo a la composición del efluente de la planta en dicha corrida, sin embargo se supondrá que estos coeficientes no varían con la temperatura.

En particular cada caso de estudio arroja diferentes vectores solución (avance de reacción) $X = X(\xi_i)$ a diferentes temperaturas. Como se verá más adelante en lugar de trabajar con este vector se prefirió trabajar con un concepto conocido como conversión, de tal manera que correlacionándolo a diferentes temperaturas se obtuvo un ajuste polinomial (Método Newton) (Kiusalaas, 2005, pág. 105) que fuera de fácil manejo al momento de implementar el algoritmo de cálculo de los convertidores catalíticos. Los coeficientes de los polinomios que cada ajuste adoptó según el caso de estudio se muestra en la **Tabla 26 del apéndice II** y su manejo se muestra en el **capítulo 3.2**.

Ilustración 13: Determinación de equilibrios simultáneos

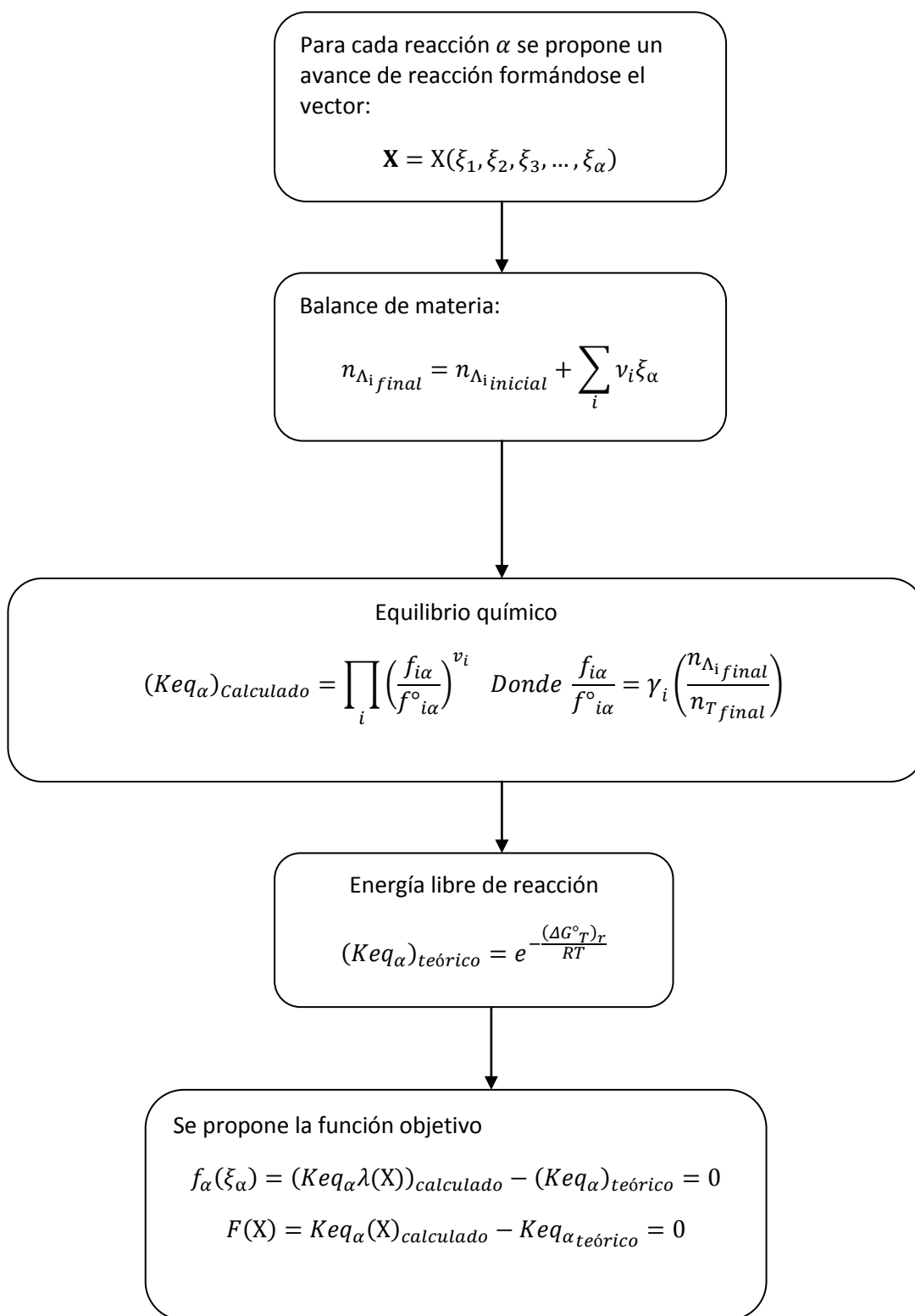


Ilustración 14: Solución de un sistema no lineal

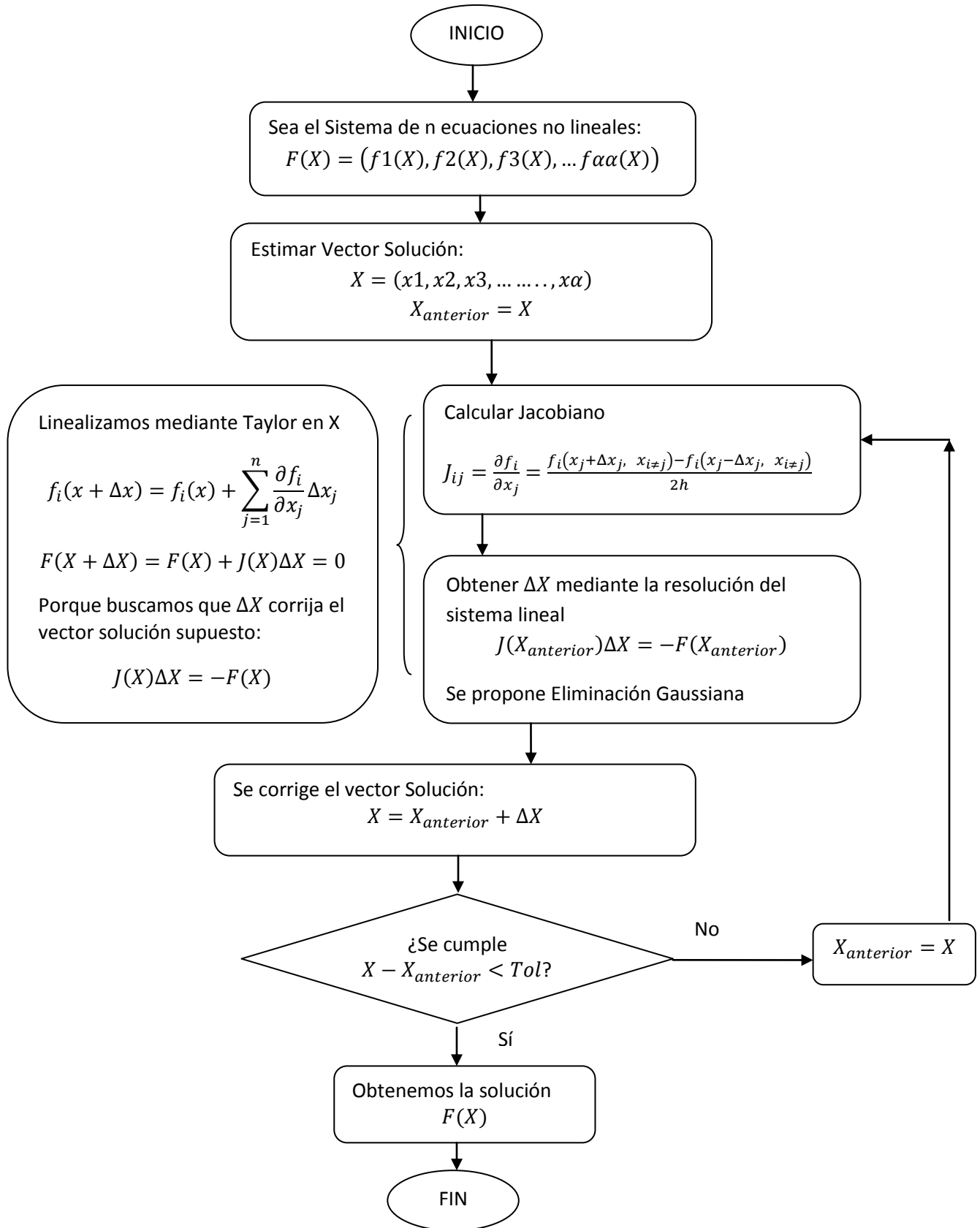


Tabla 13: Propiedades termodinámicas empleadas en el algoritmo de cálculo. (Aspen, 2007)

Compuesto	ΔH^{ref} [KJ/kmol]*	ΔS^{ref} [KJ/kmol K]*	Cp prom. [KJ/kmolK]**
Hidrógeno	2,921	103.3	29
Benceno	64,210	-106.1	163
Ciclohexano	-138,000	-136.2	207
Metilciclopentano	-120,400	-139.9	211
Ciclopentano	-90,870	-171.3	178
n-Pentano	-154,000	129	252
i-Pentano	-160,700	90.16	280
n-Hexano	-177,000	133.9	255
2,2-DimetilButano	-196,100	78.33	216
2,3-DimetilButano	-188,300	87.56	216
3-MetilPentano	-182,500	-56.45	260
2-MetilPentano	-180,400	107.5	254

* Estado de referenciada a 400 K y 30 kg/cm²

** El Cp está promediado en un intervalo de temperaturas de entre 400 y 450 K a una presión de 30 kg/cm²

Tabla 14: Coeficientes de actividad calculados en base a la corrida 1 del anexo III a 402 K.

Compuesto	γ	Reacciones en las que participa (Ver tabla 5)
n-Pentano	1.16	5
i-Pentano	0.03	5
n-Hexano	2.857	6-9
2,2-DimetilButano	0.586	6-9
2,3-DimetilButano	0.392	6-9
3-MetilPentano	6.8E-10	6-9
2-MetilPentano	0.234	6-9

Gráfico 3: Equilibrio de cadenas C_5 calculadas mediante la minimización de la energía libre de Gibbs.

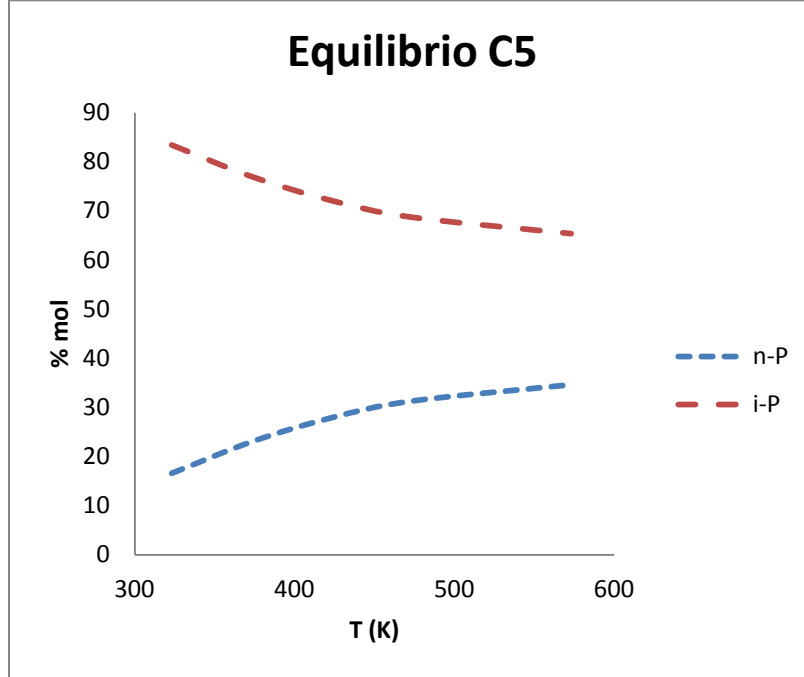
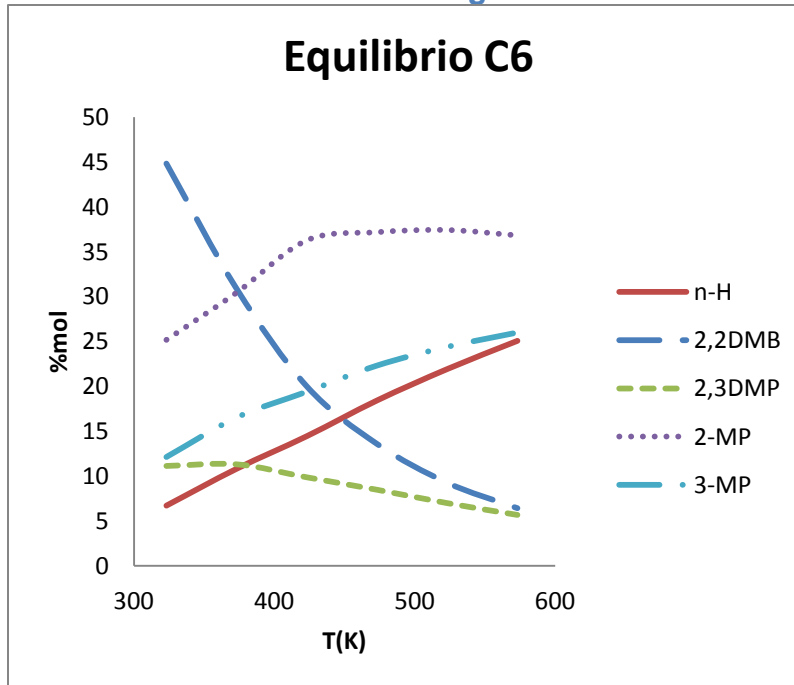
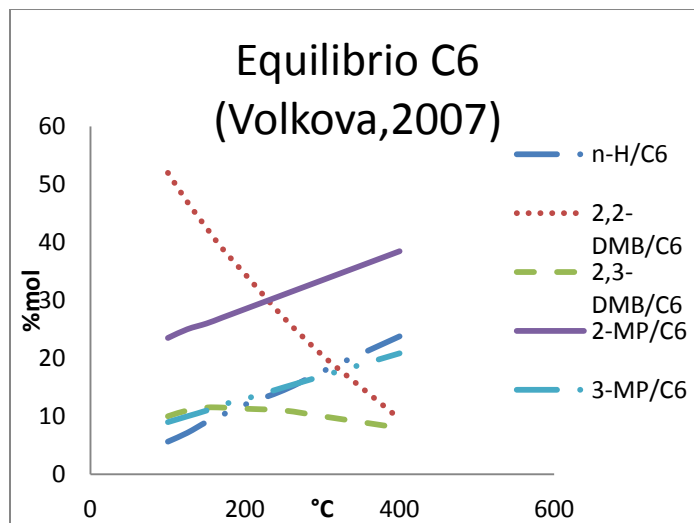
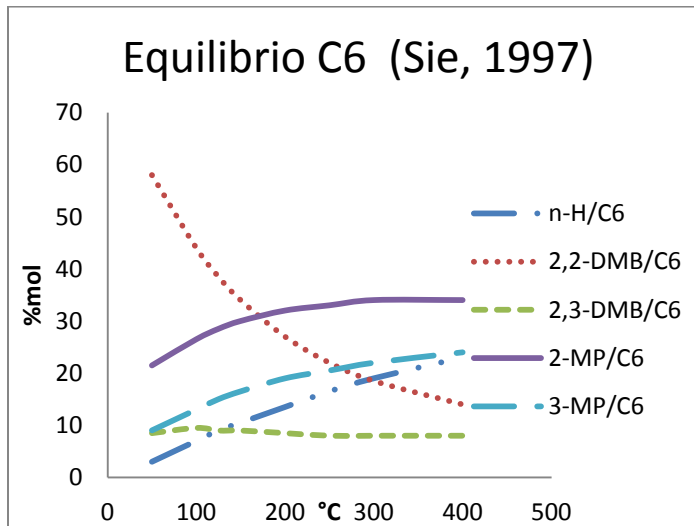
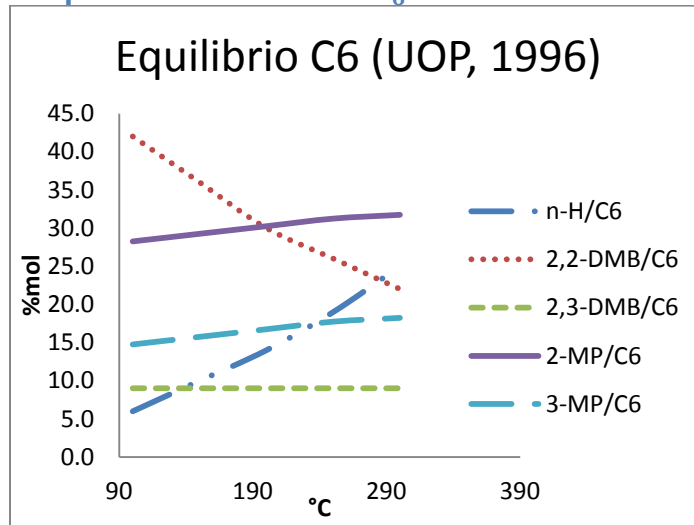


Gráfico 4: Equilibrio de cadenas C_6 calculadas mediante la minimización de la energía libre de Gibbs.



Los perfiles calculados en el equilibrio de cadenas C_6 son muy cercanos a los encontrados en la literatura mostrados en el gráfico 4.

Gráfico 5: Equilibrio de cadenas C_6 encontradas en la literatura.



Capítulo III. MODELO DEL CONVERTIDOR CATALÍTICO

En las secciones anteriores se ha revisado información de diseño y operación de la planta de isomerización de alcanos, se ha revisado una base teórica que describa los fenómenos que suceden durante la transformación de una corriente parafínica como carga a los reactores catalíticos hacia una corriente rica en compuestos ramificados, obteniéndose así parámetros y correlaciones susceptibles de proporcionar información cuantitativa que indiquen el grado de conversión de estos compuestos. Se ha hecho énfasis en la sensibilidad del equilibrio químico hacia el carácter exotérmico de la reacción colateral de hidrogenación de benceno haciendo necesaria una revisión cuidadosa del mecanismo que describa matemáticamente su perfil reactivo en los convertidores. Toca en esta sección, calcular los convertidores según se han modelado los fenómenos que acontecen en ellos.

III.1 Balances molares aplicados a los convertidores DC-301-A/B

Un balance de materia aplicado a un volumen de control que contabilice el número de moles de la especie i que entran, salen y se generan o desaparecen por reacción en un sistema de flujo es el siguiente:

$$\begin{bmatrix} \text{Rapidez de} \\ \text{flujo} \\ \text{de } i \text{ que entra} \\ \text{al sistema} \\ \text{(moles/tiempo)} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Rapidez de} \\ \text{flujo} \\ \text{de } i \text{ que sale del} \\ \text{sistema} \\ \text{(moles/tiempo)} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Rapidez de} \\ \text{generación de } i \text{ por la} \\ \text{reacción química } \alpha \\ \text{dentro del sistema} \\ \text{(moles/tiempo)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Rapidez de} \\ \text{acumulación de } i \\ \text{dentro del} \\ \text{sistema} \\ \text{(moles/tiempo)} \end{bmatrix}$$

Para un sistema continuo (como es el caso de los convertidores DC-301-A/B de la planta isomerizadora) en estado estacionario este balance puede expresarse matemáticamente como sigue:

$$\frac{dF_i}{dW} = \sum_{\alpha} r_{i\alpha} \dots (\text{Balance de materia})$$

F_i = Flujo molar de la especie i en cualquier sección del convertidor en mol/hr

$r_{i\alpha}$ = Rapidez con la que aparece o desaparece i por la reacción α en (mol)/(hrTon_{cat})

W = Cantidad de catalizador empacado en Toneladas

III.1.1 Modelo elaborado para el balance de materia

Cada especie tendrá un comportamiento reactivo diferente dentro de los convertidores y su composición conforme fluyen a lo largo de éstos dependerá de la cinética r_i que describa la rapidez con la que cada una se transforma en el medio catalizado. Al determinar la variación simultánea de la composición de las diferentes especies involucradas en el sistema reactivo, se logrará saber la composición en cualquier punto de los convertidores, haciendo necesaria una ecuación diferencial de balance por cada especie. La **Tabla 15** muestra el total de especies consideradas en la elaboración del sistema reaccionante, indicándose también el grupo químico al que cada una pertenece así como una abreviatura para su fácil referencia en el presente trabajo. En la **Tabla 16** se resumen las reacciones que son tomadas en cuenta para la elaboración del modelo matemático por su importancia y afectación en la composición del producto final de la planta.

Tabla 15: Compuestos considerados para la elaboración del modelo reaccionante.

Grupo	Nombre	Abreviación
Hidrógeno	Hidrógeno	H_2
Aromático	Benceno	B
Naftenos C6	Ciclohexano	cH
	Metilciclopentano	mcP
Naftenos C5	Ciclopentano	cP
Alcanos C5	n-Pentano	nP
	i-Pentano	iP
	n-Hexano	nH
Alcanos C6	2,2-Dimetil-butano	$2,2DMB$
	2,3-Dimetil-butano	$2,3DMB$
	2-Metil-pentano	$2MP$
	3-Metil-pentano	$3MP$

Tabla 16: Reacciones involucradas en la elaboración del modelo reaccionante y sus respectivas conversiones.

No.	Nombre de la reacción.	Reacción.	Reactivo de referencia	Conversión.
1	Hidrogenación de Benceno	$1B + 3H_2 \rightarrow 1cH$	Benceno	X_{r1}
2	Apertura de Ciclohexano	$1cH + 1H_2 \rightarrow 1nH$	Ciclohexano	X_{r2}
3	Apertura Metilciclopentano	$1mcP + 1H_2 \rightarrow 1nH$	Metilciclopentano	X_{r3}
4	Apertura Ciclopentano	$1cP + 1H_2 \rightarrow 1nP$	Ciclopentano	X_{r4}
5	Isomerización de n-Pentano	$nP \rightarrow iP$	n-Pentano	X_{r5}
6	Ramificación a 2,2,DMB	$nH \rightarrow 2,2DMB$	n-Hexano	X_{r6}
7	Ramificación a 2,3DMB	$nH \rightarrow 2,3DMB$	n-Hexano	X_{r7}
8	Ramificación a 2MP	$nH \rightarrow 2MP$	n-Hexano	X_{r8}
9	Ramificación a 3MP	$nH \rightarrow 3MP$	n-Hexano	X_{r9}

Un esquema reactivo según la **Tabla 16** quedaría como se muestra en la **Ilustración 15**.

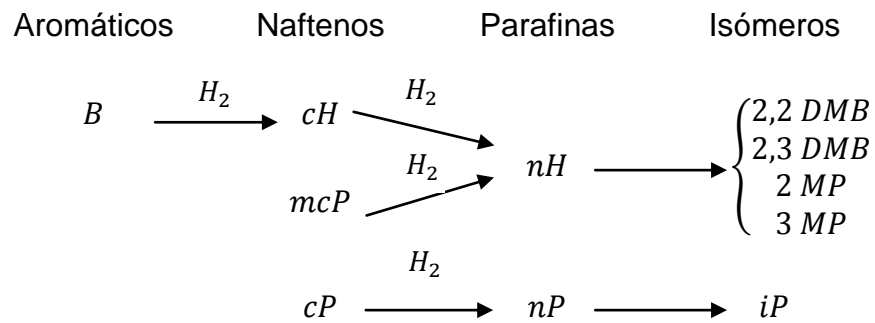


Ilustración 15: Esquema global de reacción del sistema de estudio.

En base al esquema anterior es posible proponer los balances diferenciales de la **Tabla 17** para los compuestos aromáticos y cíclicos. De hecho sería posible resolverlos tal como están escritos, siempre y cuando también dispusiéramos de los respectivos balances diferenciales que describen el comportamiento reactivo de las cadenas C₅/C₆. Sin embargo como estos compuestos han sido modelados en este trabajo suficientemente con el equilibrio químico estudiado y descrito en el **capítulo 2.3**, será necesario adecuar los balances de la **Tabla 17** para acoplarlos al modelo de conversiones que se obtuvo en el planteamiento termodinámico aplicable a las reacciones de isomerización.

Tabla 17: Balances de materia diferenciales para las especies H_2, B, cH, mcP, cP .

Balance para H_2 $\frac{dF_{H_2}}{dW} = r_{H_21} + r_{H_22} + r_{H_23} + r_{H_24}$

Balance para B : $\frac{dF_B}{dW} = r_{B1}$

Balance para cH : $\frac{dF_{cH}}{dW} = r_{cH1} + r_{cH2}$

Balance para mcP : $\frac{dF_{mcP}}{dW} = r_{mcP3}$

Balance para cP : $\frac{dF_{cP}}{dW} = r_{cP4}$

Cada término $r_{i\alpha}$ indica el comportamiento cinético de una especie en determinada reacción, en este caso el consumo del H_2 en la reacción 4 (apertura de ciclopentano)

III.1.2 Equilibrio químico y balances molares

Los polinomios deducidos en el [capítulo II.3 cuyos coeficientes se muestran en el apéndice II](#), proporcionan la conversión $X_i(T)$ de las parafinas i a diferentes temperaturas y tienen la siguiente forma general:

$$X_\alpha(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \rightarrow i = \{nP, iP, nH, 2,2DMB, \dots, etc\}$$

Por si mismo este polinomio no es ningún balance de materia, sólo indica la proporción que tendrán en el equilibrio una determinada cantidad inicial de Parafinas e Isómeros a una temperatura dada. Este modelo es muy cómodo porque si determinamos el incremento de temperatura global de un convertidor sabremos qué proporción habrá de isómeros y parafinas a lo largo del lecho empacado. Sin embargo para saber qué incremento de temperatura generan las reacciones de isomerización necesitamos saber qué grado de conversión tienen, haciendo necesaria una solución simultánea de los perfiles diferenciales con el equilibrio. Más aún hay que tomar en cuenta que las reacciones de apertura generan parafinas susceptibles de isomerizarse que debemos de incluir al momento de proporcionar las cantidades en el equilibrio. Para definir X_i haremos uso de los balances estequiométricos.

III.1.3 Balances estequiométricos

Para expresar el grado de conversión de cada una de las especies i utilizaremos un procedimiento similar al descrito en la sección II.3 página 35 donde se empleó el avance de reacción ξ_α para indicar las moles convertidas en la reacción α . En lugar de moles, ahora se emplearán flujos molares, pues se trata de un sistema de flujo continuo:

$$F_i = F_{io} + \sum_{\alpha} \nu_{i\alpha} \xi_{\alpha} \dots (1)$$

El dominio de la función $f(\xi_\alpha)$ es el conjunto de todos los números reales. Para efectos de convergencia en métodos iterativos de resolución de sistema de ecuaciones es conveniente acotar esta función mediante una definición comúnmente recurrida conocida como conversión:

$$X_{\alpha i} \equiv \frac{\text{Moles de } i \text{ que reaccionan}}{\text{Moles iniciales de } i} = \frac{F_{oi} - F_i}{F_{oi}} \dots (2)$$

El máximo valor que puede tomar $X_{\alpha i}$ es 1 porque el máximo valor de los moles i que pueden reaccionar en un sistema es igual al total de moles i iniciales, y el mínimo valor que puede tomar es 0 porque pueden reaccionar 0 moles en el sistema. Ajustando la ecuación (1) a la definición de conversión tenemos que el total de moles de la especie i que salen del convertidor es igual al total de moles que entran a él más el número de moles de i que se generaron o consumieron en las diferentes reacciones en las que i participa:

$$F_i = F_{io} + \sum_{\alpha} X_{\alpha i} F_{io} \dots (3)$$

A diferencia de lo que sucede en la ecuación (1) donde el mismo avance de reacción cuantifica el grado de conversión de todas las especies participantes en una reacción, en la ecuación (3) necesitaríamos una conversión por cada especie. Para evitar esto referenciaremos la conversión a una base de cálculo que normalmente coincide con el reactivo limitante. Como uno de los objetivos de las plantas isomerizadoras es eliminar compuestos aromáticos del pool de las gasolinas es conveniente dejar por ejemplo al hidrógeno en exceso. En resumen los reactivos de referencia se indican en la **Tabla16**.

$$F_i = F_{io} + \sum_{\alpha} \frac{\nu_{i\alpha}}{\nu_{ref\alpha}} X_{\alpha} F_{oref_{\alpha}} \dots (4)$$

A manera de ejemplo se desglosará el balance estequiométrico de cada una de las especies involucradas en la hidrogenación de benceno. Los balances del resto de las especies involucradas en el sistema reaccionante se resumen en la **Tabla 18**. Obsérvese que cada especie tendrá diferentes contribuciones según las reacciones en las que participa ya sea como reactivo o como producto.

- Balance estequiométrico del benceno:

$$F_B = F_{B_0} - F_{B_0} X_{r1}$$

$$X_{r1} = \frac{F_{B_0} - F_B}{F_{B_0}} \dots (\text{Grado de conversión para la reacción 1})$$

- Balance estequiométrico del ciclohexano:

$$F_{cH} = F_{cH_0} + F_{B_0} X_{r1} - F_{cH_0} X_{r2} - (F_{B_0} X_{r1}) X_{r2}$$

$$X_{r2} = \frac{F_{cH_0} + F_{B_0} X_{r1} - F_{cH}}{F_{cH_0} + F_{B_0} X_{r1}} \dots (\text{Grado de conversión para la reacción 2})$$

Simulación del convertidor catalítico de una planta de isomerización

- Balance estequiométrico del hidrógeno:

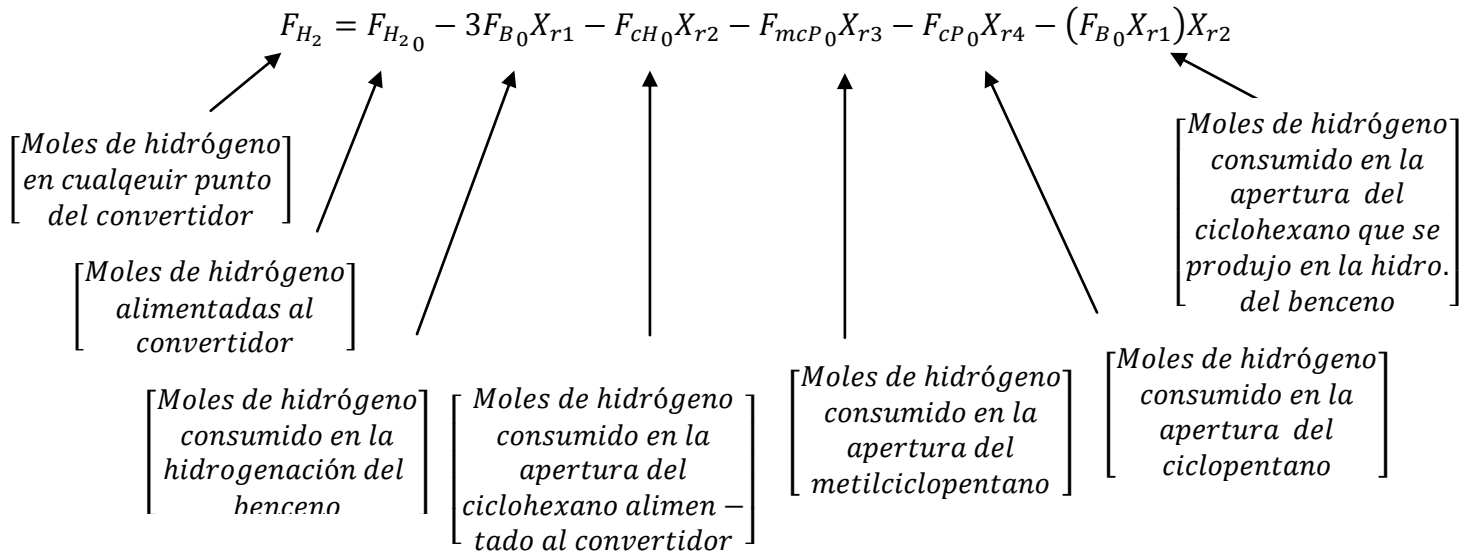
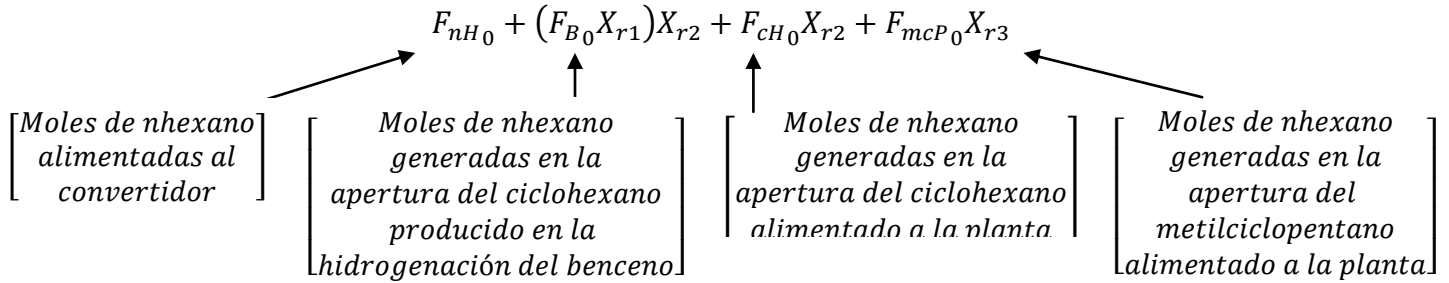


Tabla 18: Resumen de balances estequiométricos para el total de especies consideradas en la elaboración del modelo reaccionante.

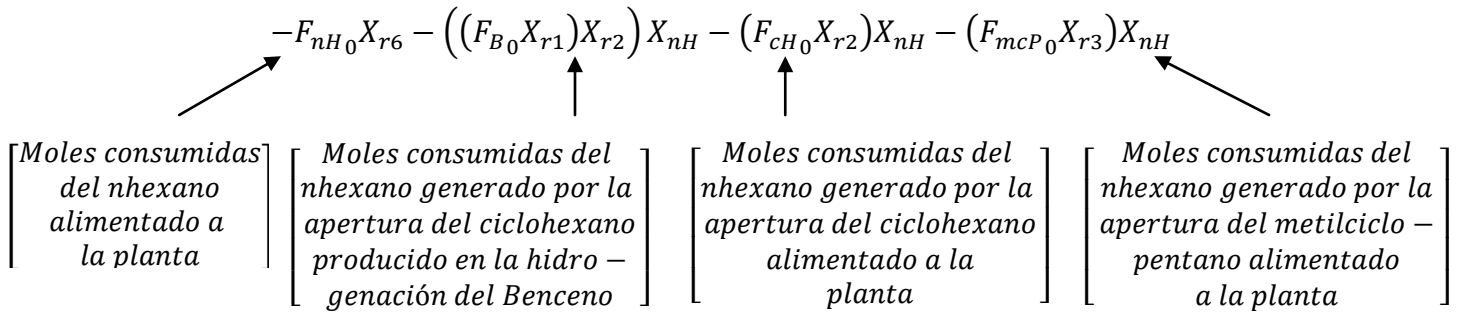
Especie	Flujo molar en el efluente
Hidrógeno	$F_{H_2} = F_{H_{20}} - 3F_{B_0}X_{r1} - F_{CH_0}X_{r2} - F_{mcp_0}X_{r3} - F_{cp_0}X_{r4} - (F_{B_0}X_{r1})X_{r2}$
Benceno	$F_B = F_{B_0} - F_{B_0}X_{r1}$
Ciclohexano	$F_{CH} = F_{CH_0} + F_{B_0}X_{r1} - F_{CH_0}X_{r2} - (F_{B_0}X_{r1})X_{r2}$
Metilciclopentano	$F_{mcp} = F_{mcp_0} - F_{mcp_0}X_{r3}$
Ciclopentano	$F_{cp} = F_{cp_0} - F_{cp_0}X_{r4}$
n-Pentano	$F_{nP} = F_{nP_0} + F_{cp_0}X_{r4} - F_{nP_0}X_{r5} - (F_{cp_0}X_{r4})X_{r5}$
i-Pentano	$F_{iP} = F_{iP_0} + F_{nP_G}X_{r5}$
n-Hexano	$F_{nH} = F_{nH_0} + (F_{B_0}X_{r1})X_{r2} + F_{CH_0}X_{r2} + F_{mcp_0}X_{r3} - F_{nH_0}X_{nH} - ((F_{B_0}X_{r1})X_{r2})X_{nH} - (F_{CH_0}X_{r2})X_{nH} - (F_{mcp_0}X_{r3})X_{nH}$
2,2-DMB	$F_{22DMB} = F_{22DMB_0} + F_{nHG}X_{r6}$
2,3DMB	$F_{23DMB} = F_{23DMB_0} + F_{nHG}X_{r7}$
2MP	$F_{2MP} = F_{2MP_0} + F_{nHG}X_{r8}$
3MP	$F_{3MP} = F_{3MP_0} + F_{nHG}X_{r9}$

El caso del balance estequiométrico del n-hexano es un tanto especial, por lo cual igualmente desglosaremos las distintas contribuciones al flujo molar, ya sea por moles tanto alimentadas y generadas como por moles convertidas.

- Moles alimentadas y generadas de n-hexano:



- Moles convertidas de n-hexano a isómeros.



Véase que para el balance estequiométrico del n-hexano se ha recurrido a una sola definición de conversión (X_{nH}) a pesar de que éste se convierte en 4 diferentes isómeros, al respecto se puntualiza el significado de esta conversión en el **apéndice II**. Si arreglamos los términos del balance del n-hexano, es posible mostrar una expresión más cómoda:

$$F_{nH} = (1 - X_{nH})(F_{nH_0} + F_{B_0}X_{r1}X_{r2} + F_{cH_0}X_{r2} + F_{mcP_0}X_{r3})$$

Y lo mismo sucede con los balances tanto del ciclohexano como del n-pentano:

$$F_{cH} = (1 - X_{r2})(F_{cH_0} + F_{B_0}X_{r1})$$

$$F_{nP} = (1 - X_{r5})(F_{nP_0} + F_{cP_0}X_{r4})$$

Por último hay que hacer notar que los flujos molares de los isómeros i-P, 2,2-DMB, 2,3-DMB, 2-MP y 3-MP dependen del total de cadenas lineales (pentanos y hexanos) presentes a una temperatura T. Por tanto el número de moles convertidas a una W del convertidor deberá calcularse en base al número de cadenas lineales generadas por efecto de la apertura de cíclicos más el total de cadenas alimentadas. Por ejemplo el término F_{nP_G} en el balance estequiométrico del i-pentano contabiliza las moles alimentadas más las generadas por la apertura del ciclopentano:

$$F_{nP_G} = F_{nP_0} + F_{cP_0}X_{r4}$$

Y lo mismo sucederá con los isómeros de cadenas C_6 :

$$F_{nH_G} = F_{nH_0} + (F_{B_0}X_{r1})X_{r2} + F_{cH_0}X_{r2} + F_{mcP_0}X_{r3}$$

III.1.4 Combinación de los balances de materia y estequiométricos

Ahora que hemos trasladado nuestra variable dependiente de flujos molares a conversiones, veamos cómo quedan los balances de materia diferenciales de la **Tabla 17** sustituyendo el correspondiente balance estequiométrico.

$$\text{Balance para B: } \frac{d(F_{B_0} - F_{B_0}X_{r1})}{dW} = r_{B1} \rightarrow \frac{dX_{r1}}{dW} = \frac{r_{B1}}{F_{B_0}}$$

$$\text{Balance para cH: } (F_{B_0} - F_{B_0}X_{r1}) \frac{dX_{r1}}{dW} - (F_{cH_0} + F_{B_0}X_{r1}) \frac{dX_{r2}}{dW} = r_{cH1} + r_{cH2}$$

$$\text{Balance para mcP y cP: } \frac{dX_{r3}}{dW} = \frac{r_{mcP3}}{F_{mcP_0}}; \quad \frac{dX_{r4}}{dW} = \frac{r_{cP4}}{F_{cP_0}}$$

III.2 Balance de energía

En este capítulo se determina cómo es que varía la temperatura a lo largo de los convertidores con el progreso de las reacciones exotérmicas. Para ello se emplearán los calores de reacción indicados en la **Tabla 19**. En la sección III.2.1 se describirá la aportación térmica que cada reacción transfiere al sistema. En la siguiente sección se modelará la variación continua del balance de energía aplicable a los convertidores.

Tabla 19: Calores de reacción para cada una de las reacciones del sistema.

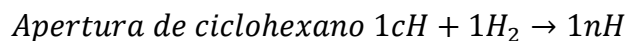
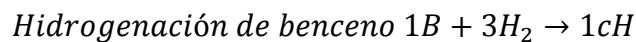
No.	Nombre de la reacción.	Reacción.	Calor de reacción KJ/Kmol
1	Hidrogenación de benceno	$1B + 3H_2 \rightarrow 1cH$	-210,973
2	Apertura de ciclohexano	$1cH + 1H_2 \rightarrow 1nH$	-41,921
3	Apertura metilciclopentano	$1mcP + 1H_2 \rightarrow 1nH$	-59,521
4	Apertura ciclopentano	$1cP + 1H_2 \rightarrow 1nP$	-66,051
5	Isomerización de n-pentano	$nP \rightarrow iP$	-6,700
6	Ramificación a 2,2,DMB	$nH \rightarrow 2,2DMB$	-19,100
7	Ramificación a 2,3DMB	$nH \rightarrow 2,3DMB$	-11,300
8	Ramificación a 2MP	$nH \rightarrow 2MP$	-5,500
9	Ramificación a 3MP	$nH \rightarrow 3MP$	-3,400

III.2.1 Estimación del incremento de la temperatura de los convertidores con el calor de reacción

El balance de energía para un sistema adiabático en estado estacionario es el siguiente:

$$\sum_i F_{i0}H_{i0} - \sum_i F_iH_i = 0 \dots (\text{Balance de energía})$$

Para aplicar este balance a los convertidores, como ejemplo lo desarrollaremos primero al siguiente sistema reactivo simplificado:



Los balances estequiométricos para las especies que participan únicamente en estas dos reacciones son:

$$F_{H_2} = F_{H_20} - 3F_{B0}X_{r1} - 1F_{cH0}X_{r2} - 1(F_{B0}X_{r1})X_{r2}$$

$$F_B = F_{B0} - 1F_{B0}X_{r1}$$

$$F_{cH} = F_{cH0} + 1F_{B0}X_{r1} - 1F_{cH0}X_{r2} - 1(F_{B0}X_{r1})X_{r2}$$

Simulación del convertidor catalítico de una planta de isomerización

$$F_{nH} = F_{CH_0} + 1F_{CH_0}X_{r2} + 1(F_{B_0}X_{r1})X_{r2}$$

Expandiendo las sumatorias del balance de energía tendremos lo siguiente:

$$\sum_i F_{i0}H_{i0} = (F_{H_2_0}H_{H_2_0} + F_{B_0}H_{B_0} + F_{CH_0}H_{CH_0} + F_{nH_0}H_{nH_0})$$
$$\sum_i F_iH_i = ((F_{H_2})H_{H_2} + (F_B)H_B + (F_{CH})H_{CH} + (F_{nH})H_{nH})$$

Desarrollando y sustituyendo los balances molares:

$$\sum_i F_{i0}(H_{i0} - H_i) - (\Delta H_{r1}F_{B_0}X_{r1} + \Delta H_{r2}F_{CH_0}X_{r2} + \Delta H_{r2}(F_{B_0}X_{r1})X_{r2}) = 0$$

Si expresamos las entalpías molares en función de la temperatura finalmente quedará nuestra expresión deseada:

$$-\sum_i F_i C p_i (T - T_0) - (\Delta H_{r1}F_{B_0}X_{r1} + \Delta H_{r2}F_{CH_0}X_{r2} + \Delta H_{r2}(F_{B_0}X_{r1})X_{r2}) = 0$$

Despejando ΔT :

Incremento de temperatura por la saturación de benceno alimentado	Incremento de temperatura por la apertura del ciclohexano alimentado	Incremento de temperatura por la apertura del ciclohexano generado en la saturación del benceno
↓	↓	↓
$\Delta T = - \frac{\Delta H_{r1}F_{B_0}X_{r1} + \Delta H_{r2}F_{CH_0}X_{r2} + \Delta H_{r2}(F_{B_0}X_{r1})X_{r2}}{\sum_i F_i C p_i}$		

Al extrapolar el mismo procedimiento al total de especies involucradas en nuestro sistema, la ecuación anterior tendrá en el numerador adicionalmente las contribuciones indicadas en la **tabla 19**. A manera de referencia, se agregan dos columnas, ambas con los incrementos esperados de las temperaturas tanto del primero como del segundo convertidor, según la expresión correspondiente. Ambos valores han sido calculados en base al ajuste realizado para la **Corrida 1 (Apéndice III)**, según se muestra en el siguiente capítulo: **VALIDACIÓN DEL SIMULADOR**. En las **tablas 21 y 22** se indican los valores calculados de $X_{r\alpha}$ y de F_{i0} .

Tabla 20: Estimación de incrementos de temperatura por reacción ambos convertidores DC-301-A/B. Base de cálculo corrida 1.

Reacción	Expresión	$\Delta T_{DC.301.A}$	$\Delta T_{DC.301.B}$
Saturación del benceno alimentado	$\Delta H_{r1} F_{B0} X_{r1}$	14.40	1.41
Apertura del ciclohexano alimentado	$\Delta H_{r2} F_{CH0} X_{r2}$	0.09	0.33
Apertura del ciclohexano generado en la saturación de benceno	$\Delta H_{r2} (F_{B0} X_{r1}) X_{r2}$	0.11	0.01
Apertura de metilciclopentano alimentado	$\Delta H_{r3} F_{mcp0} X_{r3}$	1.87	1.48
Apertura de ciclopentano alimentado	$\Delta H_{r4} F_{cp0} X_{r4}$	0.58	0.54
Isomerización de n-pentano alimentado	$\Delta H_{r5} F_{np0} X_{r5}$	4.47	0.36
Isomerización del n-pentano generado en la apertura de ciclopentano	$\Delta H_{r5} (F_{cp0} X_{r4}) X_{r5}$	0.03	0.00
Isomerización a 2,2-DMB del n-hexano alimentado	$\Delta H_{r6} F_{nh0} X_{r6}$	5.22	1.66
Isomerización a 2,2-DMB del n-hexano generado en la apertura del ciclohexano producido en la hidrogenación del benceno.	$\Delta H_{r6} ((F_{B0} X_{r1}) X_{r2}) X_{r6}$	0.02	0.00
Isomerización a 2,2-DMB del n-hexano generado en la apertura del ciclohexano alimentado.	$\Delta H_{r6} (F_{CH0} X_{r2}) X_{r6}$	0.01	0.04
Isomerización a 2,2-DMB del n-hexano generado en la apertura del etilciclopentano alimentado.	$\Delta H_{r6} (F_{mcp0} X_{r3}) X_{r6}$	0.22	0.15
Isomerización a 2,3-DMB del n-hexano alimentado	$\Delta H_{r7} F_{nh0} X_{r7}$	1.03	0.16
Isomerización a 2,3-DMB del n-hexano generado en la apertura del ciclohexano producido en la hidrogenación del Benceno.	$\Delta H_{r7} ((F_{B0} X_{r1}) X_{r2}) X_{r7}$	0.00	0.00
Isomerización a 2,3-DMB del n-hexano generado en la apertura del ciclohexano alimentado.	$\Delta H_{r7} (F_{CH0} X_{r2}) X_{r7}$	0.00	0.00
Isomerización a 2,3-DMB del n-hexano generado en la apertura del metilciclopentano alimentado.	$\Delta H_{r7} (F_{mcp0} X_{r3}) X_{r7}$	0.04	0.02
Isomerización a 2-MP del n-hexano alimentado	$\Delta H_{r8} F_{nh0} X_{r8}$	0.39	-0.12
Isomerización a 2-MP del n-hexano generado en la apertura del ciclohexano producido en la hidrogenación del benceno.	$\Delta H_{r8} ((F_{B0} X_{r1}) X_{r2}) X_{r8}$	0.00	0.00
Isomerización a 2-MP del n-hexano generado en la apertura del ciclohexano alimentado.	$\Delta H_{r8} (F_{CH0} X_{r2}) X_{r8}$	0.00	-0.01
Isomerización a 2-MP del n-Hexano generado en la apertura del metilciclopentano alimentado.	$\Delta H_{r8} (F_{mcp0} X_{r3}) X_{r8}$	0.01	-0.01
Isomerización a 3-MP del n-hexano alimentado	$\Delta H_{r9} F_{nh0} X_{r9}$	0.13	-0.01
Isomerización a 3-MP del n-hexano generado en la apertura del ciclohexano producido en la hidrogenación del benceno.	$\Delta H_{r9} ((F_{B0} X_{r1}) X_{r2}) X_{r9}$	0.00	0.00
Isomerización a 3-MP del n-hexano generado en la apertura del ciclohexano alimentado.	$\Delta H_{r9} (F_{CH0} X_{r2}) X_{r9}$	0.00	0.00
Isomerización a 3-MP del n-hexano generado en la apertura del metilciclopentano alimentado.	$\Delta H_{r9} (F_{mcp0} X_{r3}) X_{r9}$	0.00	0.00
TOTAL:		28.69	5.96

Tabla 21: Conversiones parciales alcanzadas en los convertidores DC-301-A/B. Base de cálculo corrida 1.

No	Nombre de la reacción	DC-301-A		DC-301-B	
		F_{io}	$X_{r\alpha}$	F_{io}	$X_{r\alpha}$
1	Hidrogenación de Benceno	88.4	0.8	46.9	0.4
2	Apertura de Ciclohexano	14	0.04	2.75	0.067
3	Apertura Metilciclopentano	8.8	0.21	19.3	0.21
4	Apertura Ciclopentano	24.7	0.084	19.5	0.085
5	Isomerización n-Pentano	17.4	0.55	16	0.099
6	Ramificación a 2,2,DMB	199.7	0.37	90	0.32
7	Ramificación a 2,3DMB	112.2	0.12	223.4	0.055
8	Ramificación a 2MP	121.7	0.097	44.6	-0.086
9	Ramificación a 3MP	3	0.055	51.2	-0.1

III.2.2 Variación de la temperatura de los convertidores con el calor de reacción

Aplicando el balance de energía en estado estacionario a un sistema adiabático, continuo y empacado, tenemos la siguiente expresión diferencial (Fogler, 2008, pág. 480):

$$\frac{dT}{dW} = - \frac{\sum_{\alpha} (r_{i_{rl}})_{\alpha} (\Delta H_{rex})_{\alpha}}{\sum_i F_i C p_i} \dots (\text{Balance de Energía})$$

Como ha sido suficiente el equilibrio químico para balancear las especies involucradas en las reacciones de isomerización no disponemos de expresiones cinéticas r_i para los valores de α 5 al 9. Por tanto para incluir la contribución que estas aportan al balance de energía se hará una aproximación adicionando en el numerador del balance de energía el calor generado por el total de moles reaccionadas en cada una de las reacciones de isomerización a lo largo del convertidor. Esta ecuación se complementará a los balances molares y deberán resolverse simultáneamente

$$\frac{dT}{dW} = - \frac{\sum_{\alpha=1}^4 \left((r_{i_{ref}})_{\alpha} (\Delta H_{rex})_{\alpha} \right) + \sum_{\alpha=5}^9 \left(\frac{\sum_{\alpha} \frac{v_{i\alpha}}{v_{r\alpha}} X_{\alpha} F_{o_{ref}} (\Delta H_{rex})_{\alpha}}{W_t} \right)}{\sum_i F_i C p_i}$$

III.3 Modelo cinético para las reacciones de apertura de anillo

Faltan expresiones cinéticas formales para las reacciones de apertura de anillo (como sí se dispone para la hidrogenación de benceno). Sin embargo se ha dicho que la influencia de estas reacciones en la afectación de la composición del efluente de los convertidores DC-301-A/B es mínima. Por ello se considerará suficiente en este trabajo con proponer una cinética que nos dé un acercamiento a la variación de su conversión con respecto a la cantidad empacada W de catalizador. Dichas reacciones de apertura de anillo tienen aproximadamente una conversión típica dentro de los convertidores del orden de entre el 10% al 56%, según se muestra en la **Tabla 22**. Obsérvese que las conversiones alcanzadas en las diferentes corridas distan ligeramente entre la primera y la segunda no obstante en la tercera existe una fuerte diferencia.

Tabla 22: Conversiones globales observadas en el efluente del convertidor catalítico DC-301-B

Compuesto	Conversión correspondiente	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3
<i>cH</i>	$(X_{r2})_{max}$	0.13	0.14	0.33
<i>mcP</i>	$(X_{r3})_{max}$	0.37	0.37	0.56
<i>cP</i>	$(X_{r4})_{max}$	0.09	0.22	0.44

Las reacciones se modelarán mediante una cinética elemental:

Rapidez para la desaparición de *cH*: $r_{cH} = -k_2 C_{cH} C_{H_2}$

Rapidez para la desaparición de *mcH*: $r_{mcH} = -k_3 C_{mcH} C_{H_2}$

Rapidez para la desaparición de *cP*: $r_{cP} = -k_4 C_{cP} C_{H_2}$

Los balances molares en términos de la conversión son los siguientes:

Balance para *cH*: $\frac{dX_2}{dW} = \frac{r_{cH}}{F_{cH_0}} = \frac{-k_2 C_{cH} C_{H_2}}{F_{cH_0}}$

Balance para *mcP*: $\frac{dX_3}{dW} = \frac{r_{mcH}}{F_{mcH_0}} = \frac{-k_3 C_{mcH} C_{H_2}}{F_{mcH_0}}$

Balance para cP :
$$\frac{dX_4}{dW} = \frac{r_{cP}}{F_{cP0}} = \frac{-k_4 C_{cP} C_{H_2}}{F_{cP0}}$$

Supondremos que k_i no varía con la temperatura en ninguna de estas tres reacciones permitiéndonos resolver isotérmicamente los balances molares de cada uno de los naftenos. Obsérvese que para poder estimar los valores de k_i tendremos que resolver cada balance molar independientemente.

III.3.1 Estimación de las constantes cinéticas k_2, k_3, k_4

Dada la forma que adoptan los balances molares generalicemos de la siguiente manera:

$$\frac{dX_\alpha}{dW} = \frac{r_\alpha}{F_{i0}} = \frac{k_\alpha C_i C_{H_2}}{F_{i0}}$$

Expresando las concentraciones en términos de la conversión X_i :

$$\frac{dX_\alpha}{dW} = \frac{k_\alpha}{F_{cH_0}} C_{i0}^2 (1 - X_\alpha) \left(\frac{C_{H_20}}{C_{i0}} - X_\alpha \right)$$

Separando variables:

$$\int_0^{X_i} \frac{dX_\alpha}{(1 - X_\alpha)(\theta_i - X_\alpha)} = \int_0^W \frac{k_\alpha}{F_{i0}} C_{i0}^2 dW$$

Integrando:

$$\frac{1}{\theta_i - 1} \ln \frac{\theta_i - X_\alpha}{\theta_i(1 - X_\alpha)} \Big|_{X_\alpha} = k_\alpha \delta_i W \Big|_W; \quad \text{Donde: } \theta_i = \frac{C_{H_20}}{C_{i0}}; \quad \delta_i = \frac{C_{i0}^2}{F_{i0}}$$

Los límites de integración corresponden a los valores máximos que pueden adoptar X_i y W .

$$X_\alpha = (X_\alpha)_{max}; \quad W_{max} = 2V\rho_c$$

Donde V es el volumen empacado por convertidor, ρ_c es la densidad volumétrica del catalizador empacado, ambos valores disponibles en el manual de operación de la planta (UOP, 1996) y revisados en la [sección 1.2.3](#):

$$W_{max} = 2(45.9 \text{ m}^3) \left(865 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right) \left(\frac{1 \text{ Ton}}{1000 \text{ Kg}}\right) \approx 80 \text{ Ton}$$

Los valores de conversión máxima se aproximarán mediante el promedio de las conversiones alcanzadas en las corridas disponibles en el **apéndice III** y que se indican en la **Tabla 23**. Despejando k_i de los balances molares integrados y sustituyendo valores podemos obtener valores estimados de k_i por cada reacción para las diferentes corridas disponibles en el **apéndice III**. Los resultados se muestran en la **Tabla 23**.

$$k_\alpha = \frac{\delta_i^{-1}}{\theta_i - 1} \ln \left(\frac{\theta_i - (X_\alpha)_{max}}{\theta_i(1 - (X_\alpha)_{max})} \right) \frac{1}{80 \text{ Ton}} [=] \frac{\text{m}^6}{\text{hr mol Ton}}$$

Tabla 23: Valores estimados de k_2 , k_3 , y k_4 para las diferentes corridas disponibles en el **apéndice III.**

$k_\alpha \left(\frac{\text{m}^6}{\text{hr mol Ton}} \right)$	$(X_\alpha^{prom})_{max}$	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3
k_1	0.175	0.73	0.83	2
k_2	0.35	2.76	2.52	3.51
k_3	0.2	0.59	1.28	2.35

Entre la corrida 1 y 2 los valores k_i son homogéneos para las reacciones 2 y 3, sin embargo la tercera corrida presenta incrementos considerables en las tres reacciones; de hecho a grosso modo la principal diferencia entre ésta corrida y las dos primeras (independientemente de la composición de entrada) radica en la carga a la planta según la **Tabla 24**.

Tabla 24: Carga en BPD y composición de naftenos e hidrógeno a la planta para las 3 corridas disponibles en el **apéndice III.**

Corrida	Carga HC [BPD]	H_2 [$\text{Nm}^3/\text{día}$]	C_{oH_2}	C_{oCH}	C_{omcP}	C_{ocP}
<i>Corrida 1</i>	13086	3663	0.54	0.03	0.1	0.07
<i>Corrida 2</i>	12054	3403	0.54	0.05	0.14	0.07
<i>Corrida 3</i>	9954	2339	0.51	0.02	0.09	0.09

III.4 Modelo del convertidor catalítico

Tras modelar el sistema reaccionante, tenemos el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales y algebraicas que deberán resolverse simultáneamente.

- Balances de materia (En términos de la conversión X_α)

$$\text{Balance para } B: F_{B_0} \frac{dX_{r1}}{dW} = -r_{B1}$$

$$\text{Balance para } cH: (F_{B_0} - F_{B_0}X_{r2}) \frac{dX_{r1}}{dW} - (F_{cH_0} + F_{B_0}X_{r1}) \frac{dX_{r2}}{dW} = r_{cH1} - r_{cH2}$$

$$\text{Balance para } mcP: F_{mcP_0} \frac{dX_{r3}}{dW} = -r_{mcP3}$$

$$\text{Balance para } cP: F_{cP_0} \frac{dX_{r4}}{dW} = -r_{cP4}$$

Nota1: El balance de materia del hidrógeno queda satisfecho con el balance estequiométrico

- Balance de energía

$$\frac{dT}{dW} = - \frac{\sum_{\alpha=1}^4 \left((r_{iref})_\alpha (\Delta H_{rex})_\alpha \right) + \sum_{\alpha=5}^9 \left(\frac{F_{io} X_\alpha}{W_T} (\Delta H_{rex}(T))_\alpha \right)}{\sum_i F_i C_{p_i}}$$

- Relaciones que alcanzan el equilibrio.

$$X_\alpha = a_\alpha + b_\alpha T + c_\alpha T^2 \rightarrow \alpha = \{5,6,7,8,9\}$$

- Balances estequiométricos

$$\text{Hidrógeno } F_{H_2} = F_{H_{20}} - 3F_{B_0}X_{r1} - F_{cH_0}X_{r2} - F_{mcP_0}X_{r3} - F_{cP_0}X_{r4}$$

$$\text{Benceno } F_B = F_{B_0} - F_{B_0}X_{r1}$$

$$\text{Ciclohexano } F_{cH} = (1 - X_{r2})(F_{cH_0} + F_{B_0}X_{r1})$$

$$\text{Metilciclopentano } F_{mcP} = F_{mcP_0} - F_{mcP_0}X_{r3}$$

$$\text{Ciclopentano } F_{CP} = F_{CP0} - F_{CP0}X_{r4}$$

$$\text{n-Pentano } F_{nP} = (1 - X_{r5})(F_{nP0} + F_{CP0}X_{r4})$$

$$\text{i-Pentano } F_{iP} = F_{iP0} + F_{nP0}X_{r5}$$

$$\text{n-Hexano } F_{nH} = (1 - X_{nH})(F_{nH0} + F_{B0}X_{r1}X_{r2} + F_{CH0}X_{r2} + F_{mCP0}X_{r3})$$

$$\text{2,2-DMB } F_{22DMB} = F_{22DMB0} + F_{nHG}X_{r6}$$

$$\text{2,3DMB } F_{23DMB} = F_{23DMB0} + F_{nHG}X_{r7}$$

$$\text{2MP } F_{2MP} = F_{2MP0} + F_{nHG}X_{r8}$$

$$\text{3MP } F_{3MP} = F_{3MP0} + F_{nHG}X_{r9}$$

- Rapideces de reacción:
 - Saturación de benceno (Toppinen, 1996) (véase apéndice I)

$$r_{B1} = \frac{-k_1 K_B K_H C_B C_{H_2}}{\left(3K_B C_B + (K_H C_{H_2})^{\frac{1}{\gamma}} + 1\right)^{\gamma+1}}$$

$$k_1 = k_{1o}(T_o) \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right)\right); \quad T_o = 373^\circ\text{C}$$

$$r_{CH1} = r_{B1}$$

- Apertura de anillos nafténicos

$$r_{CH2} = -k_2 C_{CH} C_{H_2}$$

$$r_{mCP3} = -k_3 C_{mCH} C_{H_2}$$

$$r_{CP4} = -k_4 C_{CP} C_{H_2}$$

Nota1: Los parámetros cinéticos para la reacción de hidrogenación de benceno r_{B1} se muestran en el

[Apéndice I.](#)

Nota2: Los parámetros cinéticos de las reacciones de apertura de anillo k_1, k_2 y k_3 se estimaron en la sección [III.3.1. página 59.](#)

Nota3: Las ecuaciones para las concentraciones se construyen de forma análoga a como se hizo con los flujos molares.

III.5 Resolución del modelo de los convertidores catalíticos

Dado que los balances de materia tanto para el metilciclopentano como para el ciclopentano no tienen otra contribución más que las de las reacciones de apertura de anillo, y dado que se han supuesto isotérmicamente, éstos se pueden resolver de manera independiente obteniéndose las siguientes expresiones explícitas para las conversiones X_{r3} y X_{r4} como una función de la cantidad empacada de catalizador W :

$$X_{r3} = \frac{\theta_3 \exp(\phi_3 W) - \theta_3}{\theta_4 \exp(\phi_3 W) - 1}; \text{ Donde } \phi = k_3 \delta_3 (\theta_3 - 1); \theta_3 = \frac{C_{nH}}{C_{mcp_o}}$$

$$X_{r4} = \frac{\theta_4 \exp(\phi_4 W) - \theta_4}{\theta_4 \exp(\phi_4 W) - 1}; \text{ Donde } \phi = k_4 \delta_4 (\theta_4 - 1); \theta_4 = \frac{C_{nP}}{C_{cp_o}}$$

Los balances de materia para el benceno y el ciclohexano están ligados y se resolverán simultáneamente junto al balance de Energía. Todas las relaciones necesarias mencionadas en la sección anterior así como las obtenidas para las conversiones del metilciclopentano como del Ciclopentano, se sustituyen en estos balances. Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales se ha elegido el método de Runge-Kutta de cuarto orden (Kiusalaas, 2005, pág. 260).

$$f_1 = \frac{-r_{B1}}{F_{B_0}} \dots \text{Balance de Benceno}$$

$$f_2 = \frac{(F_{B_0} - F_{B_0} X_{r2}) f_1 - r_{B1} + r_{CH2}}{(F_{CH_0} + F_{B_0} X_{r1})} \dots \text{Balance de Ciclohexano}$$

$$f_3 = - \frac{\sum_{\alpha=1}^4 \left((r_{i_{ref}})_{\alpha} (\Delta H_{rex})_{\alpha} \right) + \sum_{\alpha=5}^9 \left(\frac{F_{i_0} X_{\alpha}}{W_T} (\Delta H_{rex})_{\alpha} \right)}{\sum_i F_i C p_i} \dots \text{Balance de energía}$$

f_1 , f_2 y f_3 son ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden con las condiciones iniciales:

$$W = 0$$

$$X_{\alpha=2,3}(W) = 0$$

El vector de corrección es el siguiente:

$$X_{1_{n+1}} = X_{1_n} + \frac{1}{6}(m_1 + 2m_2 + 2m_3 + m_4)$$

$$X_{2_{n+1}} = X_{2_n} + \frac{1}{6}(n_1 + 2n_2 + 2n_3 + n_4)$$

$$T_{n+1} = T_n + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

Donde:

$$m_1 = hf_1(W, X_1, X_2, T)$$

$$m_2 = hf_1\left(W_n + \frac{1}{2}h, X_{1_n} + \frac{1}{2}m_1, X_{2_n} + \frac{1}{2}n_1, T_n + \frac{1}{2}k_1\right)$$

$$m_3 = hf_1\left(W_n + \frac{1}{2}h, X_{1_n} + \frac{1}{2}m_2, X_{2_n} + \frac{1}{2}n_2, T_n + \frac{1}{2}k_2\right)$$

$$m_4 = hf_1(W_n + h, X_{1_n} + m_3, X_{2_n} + n_3, T_n + k_3)$$

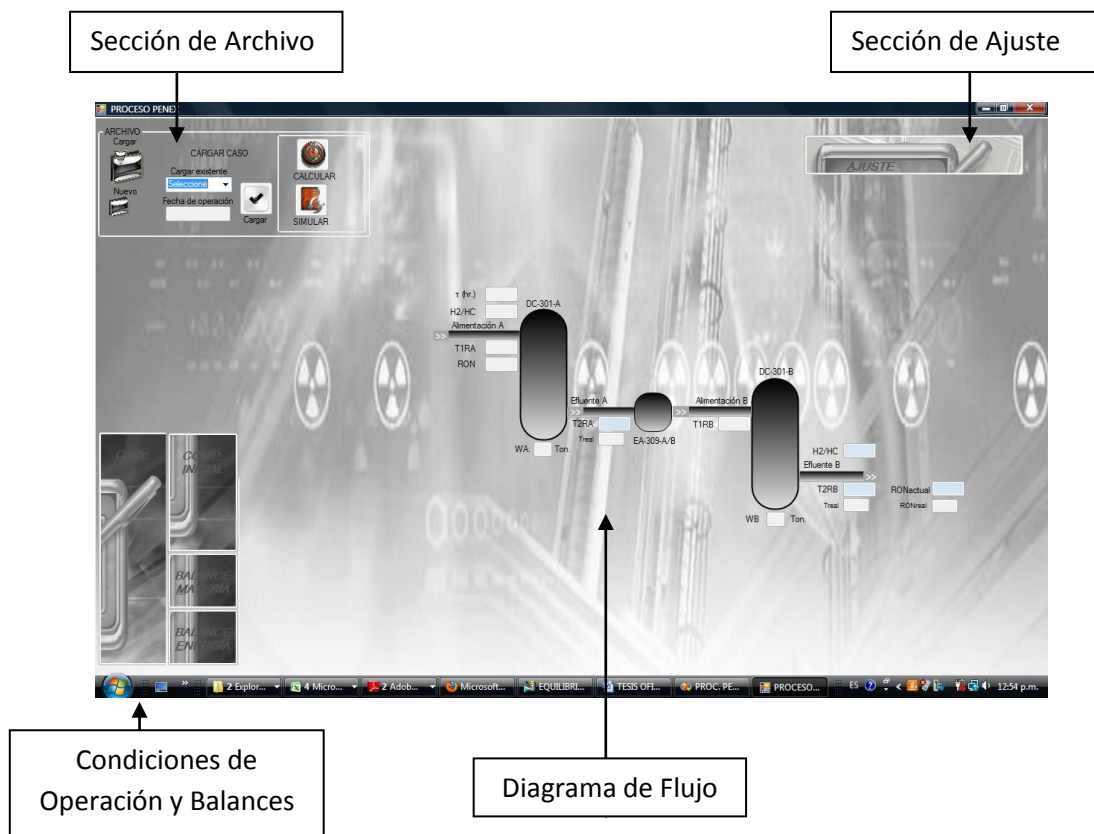
Los valores de $n_{i=1 a 4}$ y $k_{i=1 a 4}$ se construyen de manera análoga. El valor de paso h se eligió de manera conveniente.

Se aplicaron las simulaciones correspondientes a las fechas operativas del **apéndice III**, los resultados se muestran en la siguiente sección.

Capítulo IV. SIMULADOR DE LA PLANTA ISOMERIZADORA.

En base al modelo matemático mostrado en III.4 y al algoritmo de cálculo descrito en III.5 se ha diseñado para efecto de la presente tesis una aplicación electrónica llamada “PROC. PENEX” la cual consiste básicamente en una interfase de usuario capaz de recibir información de planta y un ejecutable de código que simula virtualmente la operación de la planta isomerizadora de pentanos y hexanos en un régimen estacionario. Tanto la interfase como el código se implementaron en la plataforma Microsoft Visual Studio 2008. La interfase de usuario de la aplicación consta en general de las secciones mostradas en la ilustración 16. Como antecedente en la elaboración de PROC. PENEX, se tienen los simuladores REFUNAM desarrollados en la facultad de química por el Dr. Martín Hernández Luna y colaboradores, en la década de los años 90 para las plantas de reformación de naftas del Sistema Nacional de Refinación de Pemex, de los que se ha tomado el mismo recurso de simulación para el ajuste manual de los parámetros cinéticos de las ecuaciones rapidez, como se verá más adelante.

Ilustración 16: Interfase de usuario de la aplicación PROC. PENEX.



IV.1 Manejo del simulador

El simulador está diseñado para poder dar de alta un número indefinido de corridas de operación. Una corrida de operación es aquella identificada por una fecha operativa de la planta y debe disponer al menos de la siguiente información de entrada (**datos**).

- Barriles por día de la mezcla de hidrocarburos alimentados.
- Hidrógeno alimentado en $m^3/día$.
- Composición del análisis cromatográfico de la mezcla de hidrocarburos alimentados a la planta.
- Temperaturas de las corrientes de entrada a los convertidores DC-301-A/B.

Tras haber ingresado la información necesaria para poder generar una operación virtual de la planta, el simulador arrojará los siguientes valores (**resultados**):

- Composición en los efluentes de los convertidores DC-301-A/B.
- Temperaturas en los efluentes de los convertidores DC-301-A/B.
- Relación H_{2f}/HC_o en el efluente del convertidor.
- Octano (RON) del efluente.

Para tener una mejor visualización, en el diagrama de flujo de la interfase “PROC PENEX” se han sombreados en azul pálido aquellos campos que contienen datos y en gris aquellos que contienen resultados (véase ilustración 16). En general la metodología para manejar el simulador está representada en la ilustración 17.

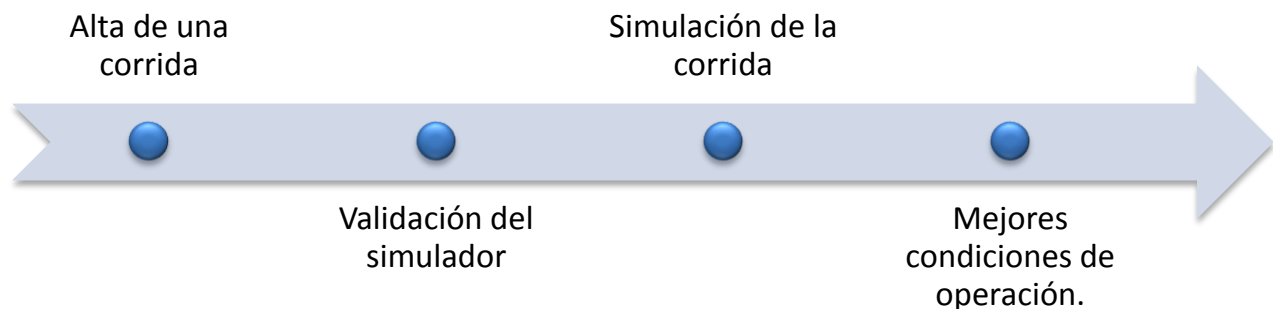


Ilustración 17: Metodología para el manejo del simulador PROC. PENEX.

IV.2 Validación del simulador

Una vez que ha sido dada de alta una corrida en la base de datos, se requiere validar el simulador. Para ello debe realizarse un primer cálculo que llamaremos de “*inspección*”. En este cálculo de *inspección* se evalúan los valores predefinidos de los coeficientes cinéticos tanto estimados para el caso de las reacciones de apertura de anillo, como de aquellos reportados (Toppinen, 1996) para el caso de de la reacción de hidrogenación de benceno dándonos un panorama de la desviación de estos valores respecto de la actividad real del catalizador. A manera de ejemplo de las tres corridas disponibles en el apéndice III, tomaremos como ejercicio de prueba, la corrida 1 para mostrar los resultados obtenidos en un cálculo de inspección.

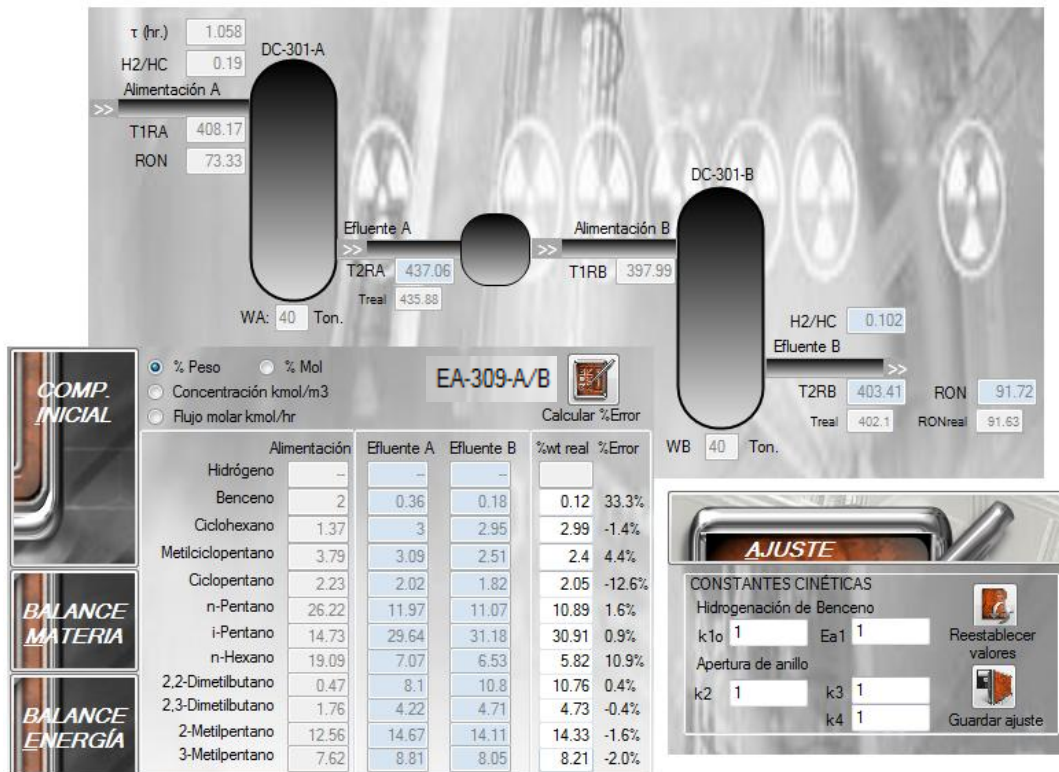


Ilustración 18: Ejemplo de valores obtenidos en el cálculo de inspección para la corrida 1 del apéndice III.

La imagen 18 contiene impresiones de pantalla donde se muestran los resultados que el simulador proporciona en el “*cálculo de inspección*” para la corrida prueba. Los valores a

tomar en cuenta son aquellos sombreados en azul pálido y que están etiquetados con los siguientes nombres:

- En la sección del diagrama de flujo:
 - T2RA (temperatura Kelvin en el efluente del primer convertidor DC-301-A)
 - T2RB (temperatura Kelvin en el efluente del segundo convertidor DC-301-B)
- En la sección de balances:
 - Efluente B (composición en el efluente del segundo convertidor DC-301-B)

A grosso modo estos valores son los que validarán el cálculo de una corrida según las siguientes guías de corrección:

- Comparativo de las temperaturas T2RA y T2RB con las temperaturas reales (indicadas en los respectivamente en el diagrama de flujo de la **ilustración 18**),
- Porcentajes de error en la composición calculada respecto de la composición real.

En particular es posible ver que tras el cálculo de inspección realizado para la corrida prueba, las guías de corrección no arrojan márgenes altos de error. Para disminuirlos al máximo y poder validar el uso del simulador para una corrida específica atenderemos al siguiente hecho: **“Dado que la funcionalidad de un catalizador es variable a lo largo de su vida debido principalmente a su desactivación, los parámetros que modelan su comportamiento catalítico igualmente varían”**, haciendo necesario el ajuste de los parámetros que miden su funcionalidad.

IV.2.1 Ajuste de los parámetros cinéticos

Continuando con la **ilustración 18** podemos apreciar en la sección de ajuste los siguientes campos habilitados (campos en blanco):

- Parámetros cinéticos para la hidrogenación de benceno
 - Rapidez específica de reacción: k1o
 - Energía de activación: Ea1
- Parámetros cinéticos para la apertura de anillos nafténicos.
 - Rapidez específica de apertura de ciclohexano: k2

Simulación del convertidor catalítico de una planta de isomerización

- Rapidez específica de apertura de metilciclopentano: k_3
- Rapidez específica de apertura de ciclopentano: k_4

En realidad estos campos no contienen los valores puntuales de las constantes cinéticas para cada una de las reacciones implicadas, sino un factor de corrección (inicializado en 1) que multiplica al valor estándar. Estos factores deberán ser modificados progresivamente con el objetivo de disminuir el margen de error al momento de calcular una corrida. Para corregir estos factores de ajuste podemos seguir las siguientes premisas según la reacción involucrada:

- Reacción: hidrogenación de benceno
 - Al sugerir un cambio en la energía de activación E_{a1} , hay que pensar que ésta depende de la actividad del catalizador pues entre mayor sea esta actividad menor energía se requerirá para vencer repulsiones electrónicas al colisionar las moléculas reaccionantes. Por tanto, teniendo en cuenta que la actividad de un catalizador tiende a disminuir con el uso, es de esperarse un factor menor a la unidad el que multiplique al valor estándar.
 - Atendiendo a un modelo tipo Arrhenius ($k_{10} = Ae^{-E_a/RT}$) la constante de proporcionalidad entre k_{10} y E_a es el factor de frecuencia A , por tanto al sugerir una disminución del valor E_a y a un valor constante de A deberemos esperar un aumento en el valor estándar de k_{10} con un consecuente factor de corrección mayor a la unidad.
- Reacciones de apertura de anillo
 - Como ya se ha indicado, las constantes $k_{i=2:4}$, se han estimado en base a una conversión típica alcanzada en las diferentes corridas disponibles en el **apéndice III**, por ello es necesario ajustar los factores que multiplican dichos valores promediados para una corrida específica.

Después de efectuar un ejercicio de ajuste a la corrida con la que hemos venido trabajando, se muestran en la **ilustración 19** los factores de corrección que reducirán significativamente los márgenes de error tanto en la composición como en la temperatura del efluente del segundo convertidor.

Parámetros de ajuste obtenidos:

- $k_1 = 1.19$
- $E_{a1} = 0.98$
- $k_2 = 0.98$
- $k_3 = 1.11$
- $k_4 = 0.47$

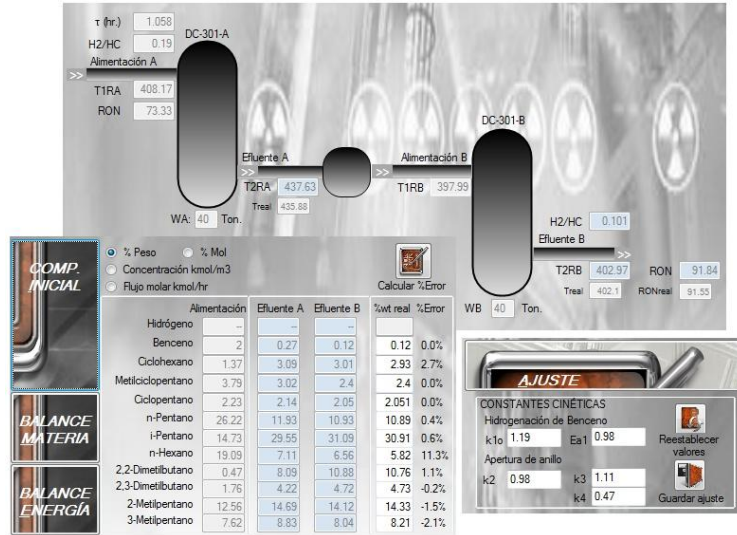


Ilustración 19: Valores obtenidos en el cálculo de inspección para las corridas 1 apéndice III.

Según lo anterior es posible atender los siguientes resultados:

- **Composición:** Teniendo como criterio la suma de los errores porcentuales generados entre la composición real y la composición calculada de cada componente i tenemos:

Suma de los errores porcentuales antes del ajuste: 69.5 (Ilustración 18)

Suma de los errores porcentuales después del ajuste: 19.9% (Ilustración 19)

- **Temperatura T2RB:** De ambos márgenes de error generados por el cálculo de las temperaturas de los efluentes de los dos convertidores, tiene prioridad disminuir aquel generado en el efluente del segundo convertidor pues es ésta temperatura la que rige el grado de conversión de las parafinas lineales, por ello es que aunque no se logre acercar aceptablemente la temperatura T2RA sí es necesario procurar al máximo la temperatura T2RB.

Una vez que se ha realizado el debido ajuste a una corrida, puede considerarse validado el simulador según la exactitud deseada, misma que puede estar dada por la disminución de los criterios de error propuestos aquí, haciendo posible continuar con la siguiente etapa: Simulación y mejores condiciones de operación.

Capítulo V. SUMILACIÓN Y MEJORES CONDICIONES DE OPERACIÓN



La simulación de una corrida tendrá como principal objetivo aumentar la producción de isómeros. Para ello será necesario en primer lugar situar el código programable en estado de simulación para que se habiliten aquellos campos variables a nivel planta y son los siguientes (campos sombreados en blanco ilustración 20):

- Espacio tiempo τ (Global)
- Relación H_{2o}/HC_o en la alimentación del convertidor DC-301-A
- Temperatura T1RA (Entrada al convertidor DC-301-A).
- Temperatura T1RB (Entrada al convertidor DC-301-B).

Aunque la cantidad de catalizador empacado no es una variable de operación de la planta, igualmente se han habilitado aquellos campos que controlan dicha información (WA y WB). Como no se ve diseño en este trabajo, su empleo no será objeto de discusión.

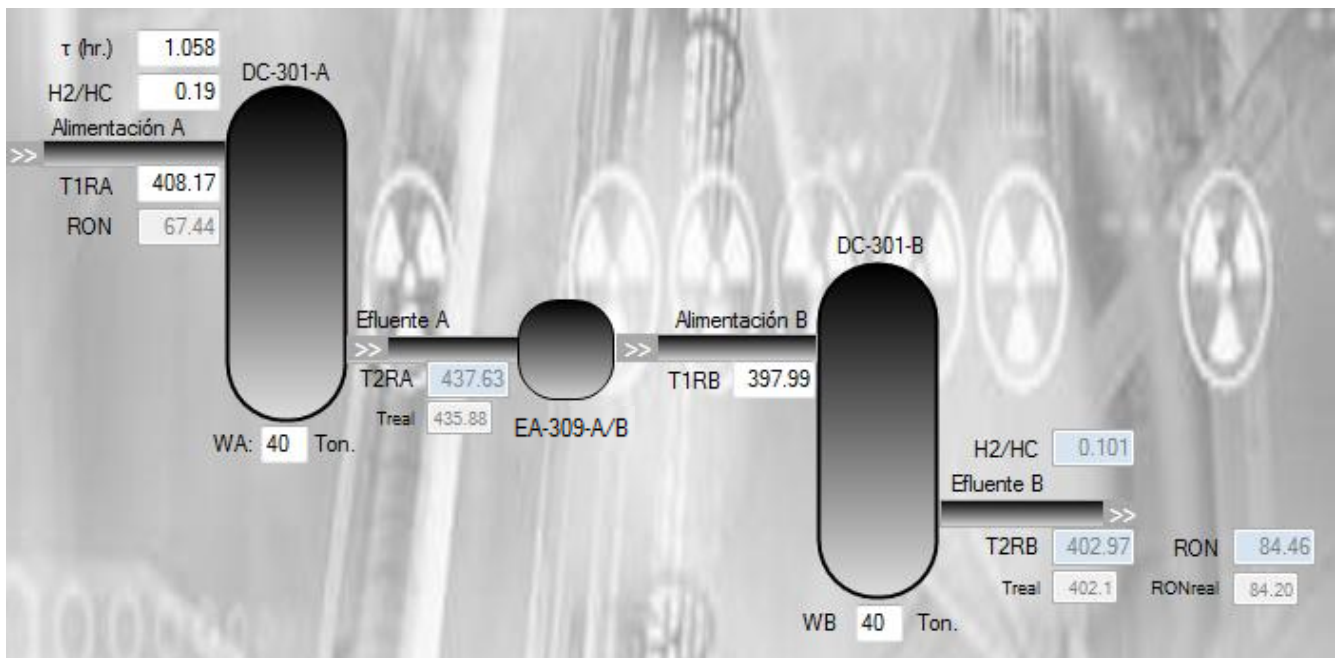


Ilustración 20: Campos habilitados en el simulador para optimizar una corrida (campos sombreados en blanco).

V.1. Criterios para encontrar las mejores condiciones de operación

Aunque se mencionó que el principal objetivo al buscar las mejores condiciones de operación de la planta es maximizar la producción de isómeros, en su lugar atenderemos a los dos siguientes criterios para facilitar el trabajo:

- Variación barril-octano de la planta.
- Ganancia adicional esperada.

Entre mayor sea la calidad y el rendimiento del producto de una planta mayor será su beneficio económico. Una manera de calcular este beneficio es mediante un parámetro económico ampliamente utilizado en las gerencias operativas de las industrias petroleras conocido como **Precio del barril-octano** (\$/BO) y normalmente se calcula de la siguiente manera:

$$\frac{\$}{BO} = \frac{\left(\frac{\$}{\text{Barril}}\right)_{Premium} - \left(\frac{\$}{\text{Barril}}\right)_{Magna}}{RON_{Premium} - RON_{Magna}}$$

Donde:

- $\left(\frac{\$}{\text{Barril}}\right)_{Premium} = \text{Costo de un barril de gasolina premium}$
- $\left(\frac{\$}{\text{Barril}}\right)_{Magna} = \text{Costo de un barril de gasolina Magna}$
- $RON_{Premium} = \text{Octano que debe poseer un barril de gasolina Premium}$
- $RON_{Magna} = \text{Octano que debe poseer un barril de gasolina Magna}$

Los valores que aplicaremos a los costos son los siguientes (PEMEX, Catálogo de precios para resultados de operación, 2010):

$$\left(\frac{\$}{\text{Barril}}\right)_{Premium} = 108.84 \frac{\$}{\text{Barril}}; \quad \left(\frac{\$}{\text{Barril}}\right)_{Magna} = 94.91 \frac{\$}{\text{Barril}}$$

Nota: Precios en dólares aplicables al segundo semestre del 2010.

Los estándares de calidad para la comercialización de las gasolinas Magna y Premium son:

$$RON_{Premium} = 95 \text{ Octanos}; \quad RON_{Magna} = 92 \text{ Octanos}$$

Sustituyendo y calculando:

$$\frac{\$}{BO} = \left(\frac{108.84 \$/Bl - 94.91\$/Bl}{95Ron - 92Ron} \right) = 4.64 \frac{\$}{BO}$$

El precio del Barril-Octano proporciona el valor de la producción de una planta, según la siguiente ecuación:

$$Valor\ de\ Producción = (BPD_{procesados})(\$/BO)(\%Rendimiento)(RON)$$

La razón por la cual se ha escogido el Barril-Octano como función objetivo para mejorar la operación de la planta isomerizadora obedece a dos razones. Primero porque entre mayor sea este número significará que habrá una mayor cantidad de isómeros en el producto. Sin embargo una razón más fuerte, es porque en base a un incremento dado ya sea del rendimiento, del RON o de ambos, es posible obtener el **beneficio económico adicional** por efecto de proponer un cambio operativo:

$$Ganancia = (BPD)(\$/BO)[(\%R_fRON_f) - (\%Rendimiento_oRON_o)]; \quad f: final, o: inicial$$

Por ejemplo si lográramos incrementar tan sólo en una unidad el índice de octano del producto en base a una carga típica de 10,000 BPD a razón de un rendimiento constante del 98%, obtendríamos la siguiente ganancia adicional:

$$Ganancia = (10,000\ BPD) \left(4.64 \frac{\$}{BO} \right) (98\%) (1RON) = 45,472\$/D$$

Esta ganancia representaría el 1.19% del valor de la producción (Estimado en un RON típico de 84)

Las plantas de isomerización alcanzan rendimientos muy altos cercanos al 98% (**Véase la tabal 3, pág. 14**), a diferencia por ejemplo de las plantas de reformación donde se obtienen rendimientos inferiores al 82% (PEMEX, Base de datos de operación SIPCAL, 2010). La razón es que en comparación, las temperaturas de operación de una planta isomerizadora tipo PENEX son bajas y el sistema presenta poca tendencia a la hidrodeseintegración, activada a altas temperaturas (principal motivo por el cual disminuye el rendimiento líquido de una planta, como sucede en la reformación), además de que la carga está compuesta

principalmente por cadenas cortas menores a 7 Carbonos, que difícilmente se hidrogenan en el rango de temperaturas en que operan los convertidores.

La Tabla 3 de la página 14 indica que el RON (antes de la estabilizadora) normalmente alcanzado por una planta tipo “PENEX” ronda en un valor de entre 83 y 86. Para determinar este valor es necesario hacer una prueba en un laboratorio comparando la muestra del producto contra distintas mezclas conocidas de iso-octano y n-heptano. Sin embargo el simulador hace una aproximación bastante aceptable sumando los productos de la composición porcentual en peso por el octano que cada compuesto arrojaría en una mezcla ordinaria en base a los valores de la Tabla 2 de la página 10 (Prestvik, 2004, pág. 12), según la siguiente regla de mezclado:

$$RON_{producto} = \sum_i [(RON_i)(wt_i)]$$

La ilustración 21 muestra una impresión de pantalla de la interfase del usuario de la aplicación PROC. PENEX habilitada en estado de simulación. En esta se muestran las secciones adicionales implementadas para buscar las mejores condiciones de operación.

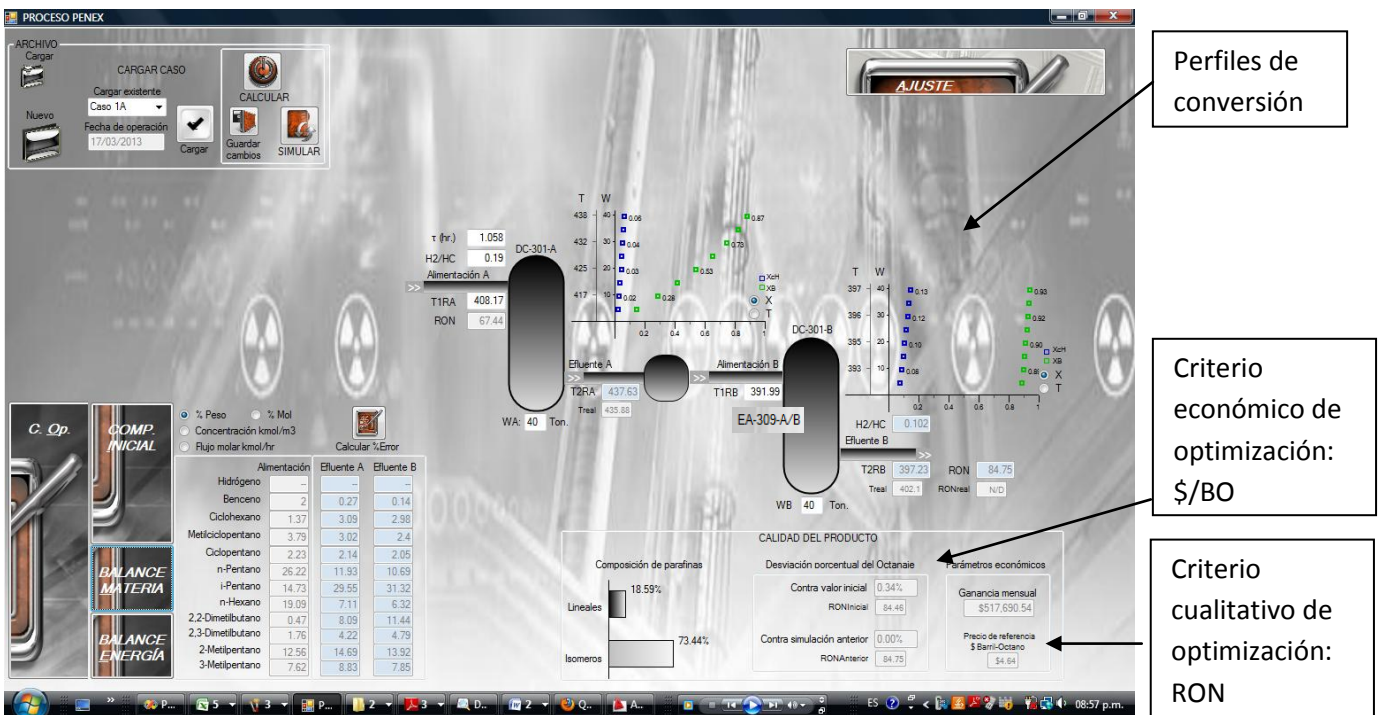


Ilustración 21: Interfase del usuario de la aplicación PROC. PENEX en estado de simulación.

V.2. Efecto de las variables de operación en la operación de los convertidores

Así como sucedió con el ajuste en el capítulo anterior, en general para buscar las mejores condiciones de operación, no es necesario seguir una metodología. Podemos partir de los siguientes hechos relacionados con las variables de operación de la planta.

- La **relación H_2/HC** en la alimentación modifica funcionalmente el comportamiento cinético (principalmente de la hidrogenación de benceno) y térmico de los convertidores.
- A menor **temperatura de alimentación** mayor conversión de isómeros.
- Un menor **espacio tiempo** reducirá la conversión de las reacciones dominadas por la cinética al haber un menor tiempo de contacto de los reactivos con el catalizador.
- La **presión de operación** afectará la relación de vaporización de los hidrocarburos dentro del convertidor al momento de variar la temperatura de operación, sin embargo en este trabajo supondremos que esta presión siempre será suficiente para abatir el punto de ebullición, por lo cual no será una variable considerada.

Observemos lo que sucede con las tres primeras variables.

V.2.1 Efecto de la relación H_2/HC

La cantidad de hidrógeno alimentado a la planta se programa en función de su proporción molar sobre la carga al convertidor. El manual de operación de la planta (UOP, 1996, pág. Sección B.5.3) lo define como el número de moles de hidrógeno en la salida del convertidor dividido entre el número de moles de carga que pasan sobre el catalizador, y está recomendado en un valor de 0.05.

$$\frac{(mol_{H_2})_{efluente}}{(mol_{Totales})_{alimentación}} = 0.05$$

Esta es una proporción que requiere un control por retroalimentación. Para efectos del simulador manejaremos esta relación sólo como referencia, y en su lugar emplearemos una relación que nos determine la proporción de moles alimentados de hidrógeno por moles alimentados de carga líquida. La cual es una relación más controlable al momento de establecer un criterio para mejorar la operación.

$$\text{Relación } H_2/HC = \frac{(\text{mol}_{H_2})_{\text{alimentados}}}{(\text{mol}_{HC})_{\text{alimentación}}}$$

Matemáticamente la manera en que el hidrógeno afecta la operación de la planta puede observarse principalmente en dos ecuaciones:

$$\frac{dT}{dW} = - \frac{\sum_{\alpha=1}^4 ((r_{i,r})_{\alpha} (\Delta H_{Rx})_{\alpha}) + \sum_{\alpha=5}^9 \left(\frac{F_{i0} X_{\alpha}}{WT} (\Delta H_{Rx}(T))_{\alpha} \right)}{\sum_i F_i C_{p_i}} \dots (\text{Balance de energía})$$

Al disminuir el flujo F_{H_2} disminuirá la temperatura de los convertidores. Por tanto las conversiones de las diferentes reacciones α (pero principalmente la de hidrogenación de benceno) aumentarán.

$$r_{B1} = \frac{-k_1 K_B K_H C_B C_{H_2}}{\left(3K_B C_B + (K_H C_{H_2})^2 + 1 \right)^{\frac{1}{2}} + 1} \dots (\text{Cinética Hidrogenación de Benceno})$$

Al disminuir la concentración de hidrógeno en los convertidores dominará la respuesta exponencial del denominador, aumentando la rapidez de la reacción de hidrogenación de benceno.

Una explicación del comportamiento cinético de la hidrogenación de benceno (segunda ecuación) radica en que el mecanismo por el cual se desarrolla esta reacción lleva implícita una adsorción competitiva de las especies en los sitios activos del catalizador (Véase [apéndice I](#)). Por ello al aumentar la concentración de hidrógeno los sitios se saturarán y disminuirá la probabilidad de que ambos reactivos se encuentren próximos para producir ciclohexano.

Aplicando estas observaciones a nuestro ejercicio, si disminuimos gradualmente la alimentación de hidrógeno, estaremos aumentando la conversión de benceno. El [gráfico 6](#) muestra diferentes curvas de operación del primer convertidor de la planta en base a los

Simulación del convertidor catalítico de una planta de isomerización

resultados obtenidos por el simulador para una corrida prueba (corrida I del apéndice III) tras variar la relación H_2/HC en un rango de entre 0.08 hasta 0.6. La temperatura en el efluente del convertidor ($W = 40$) aumentará conforme disminuye esta relación. La mínima relación H_2/HC posible está dada por la relación estequiométrica de las reacciones de hidrogenación porque hay que recordar que también es un objetivo eliminar al máximo la cantidad de benceno en el producto final de la planta.

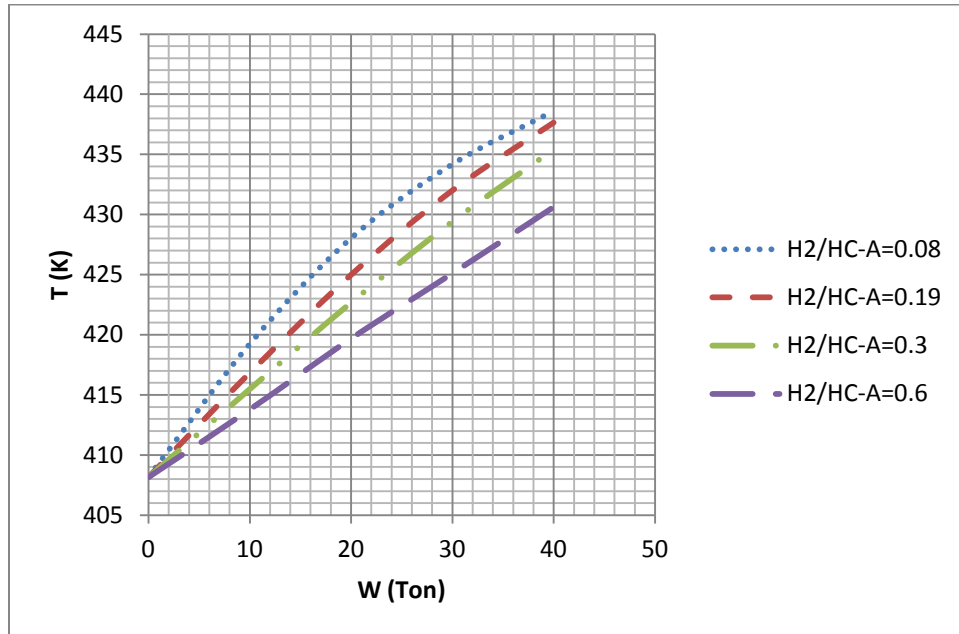


Gráfico 6: Perfiles de temperatura del convertidor DC-301-A a diferentes relaciones H_2/HC . Base de cálculo corrida I del apéndice III.

Una consecuencia de operar con bajos flujos de hidrógeno, es que el segundo convertidor recibirá cada vez menos remanente de benceno y la temperatura final de éste por efecto de la reacción disminuirá favoreciendo la conversión de cadenas lineales a sus respectivos isómeros, el octano de la mezcla incrementará y la planta tendrá mayor beneficio económico. El gráfico 7 muestra los diferentes perfiles de conversión de benceno en ambos convertidores (izquierda) aplicables a las relaciones H_2/HC trabajadas en el gráfico 6, en él se verifica cómo es que al disminuir el remanente de benceno transferido al segundo convertidor también disminuye la temperatura del efluente del segundo convertidor (Derecha). La ilustración 22 muestra una impresión de pantalla los resultados obtenidos por el simulador tras disminuir al máximo posible la relación H_2/HC en nuestra corrida prueba.

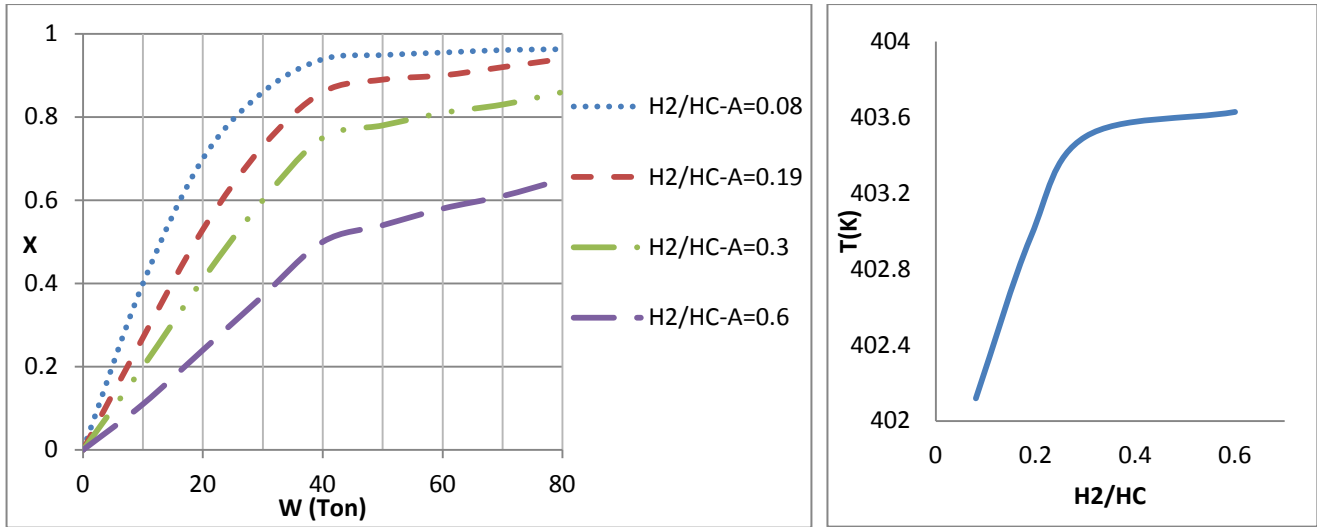


Gráfico 7: Perfiles de conversión (izquierda) y temperaturas en el efluente del segundo convertidor DC-301-B (derecha) a diferentes relaciones H_2/HC . Base de cálculo corrida I del apéndice III.

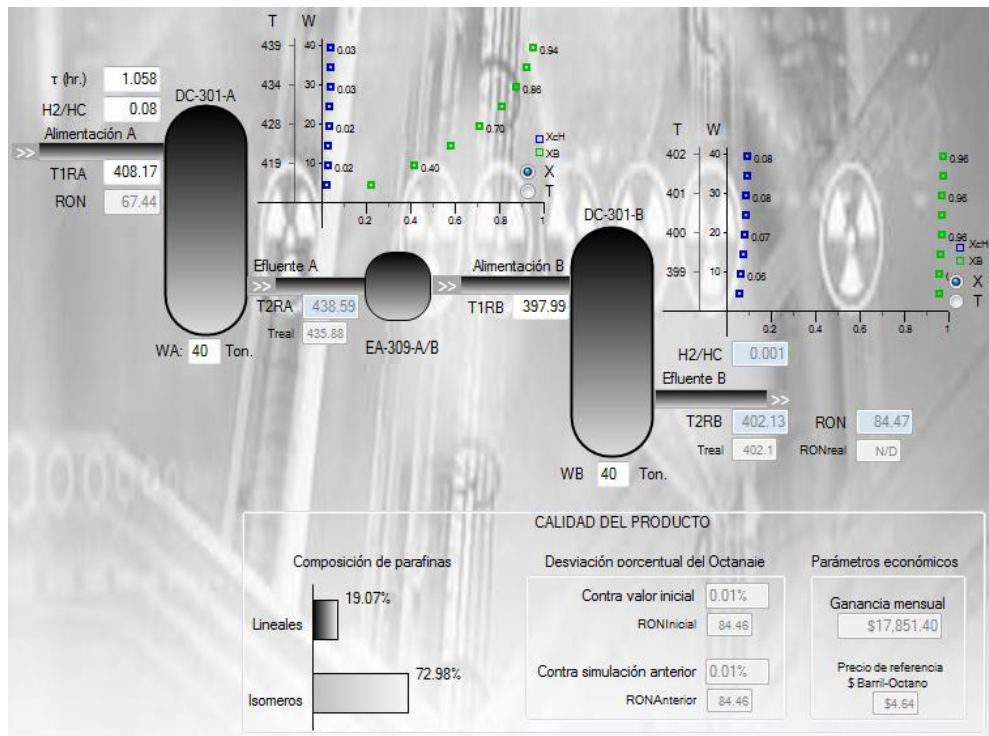


Ilustración 22: Interface del usuario tras disminuir al máximo la relación H_2/HC en la alimentación de la planta.

Tras disminuir la relación H_2/HC de 0.19 inicial a 0.08 (Mínimo posible) es posible pronosticar una ganancia adicional de \$17,851 dólares mensuales tras un aumento teórico del 0.01% en el octano del producto. A continuación veamos un gráfico con diferentes partidas de la relación H_2/HC . Se observa un máximo en 0.11 con una ganancia de \$55,554.

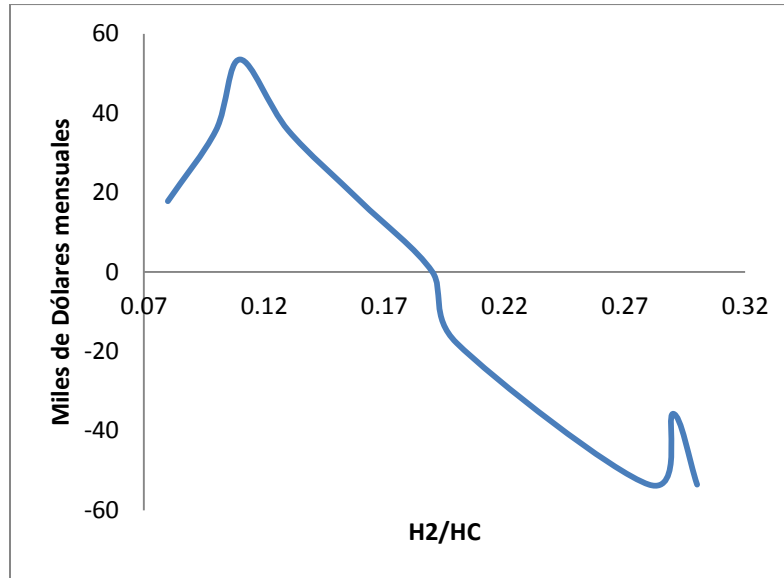


Gráfico 8: Beneficio económico de la planta en función de la relación H_2/HC .

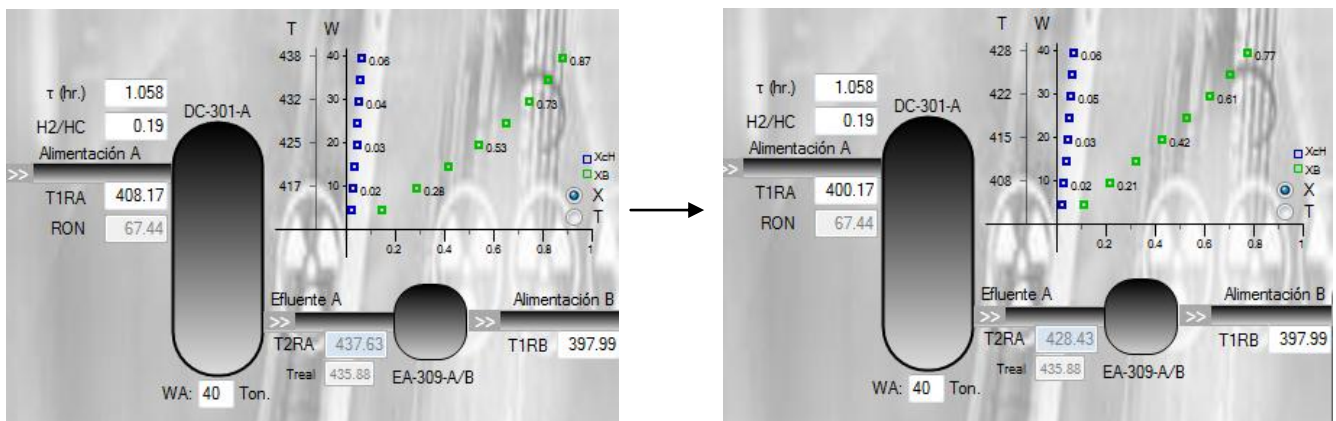
V.2.2 Efecto de la temperatura de alimentación

Como se ha visto la principal variable que incidirá en el equilibrio de las reacciones de isomerización es la temperatura final que alcanzan los convertidores:

$$T_f = T_i + \Delta T_{rex}$$

La cual está dada por la temperatura de alimentación T_i más los incrementos de temperatura ΔT_{rex} por efecto de las reacciones α . Ya que ΔT_{rex} es una variable independiente, para efecto de nuestro ejercicio de optimización trabajaremos con T_i , que en la interface del simulador se identifica para el primer convertidor como T1RA y para el segundo como T1RB. De los gráficos 2 y 3 revisados en el capítulo II, se mostró que a menores temperaturas existirán cada vez menos cadenas lineales en el equilibrio termodinámico al exponerlas a un medio activo que promueva su isomerización, por tanto entre menor sea la temperatura T_i de alimentación menor será la temperatura T_f que incremente el grado de conversión final de estas cadenas. El límite inferior que podemos proponer para T_i lo dicta la temperatura mínima a la cual se activan las reacciones de isomerización en el medio catalítico. El manual de operación de la planta especifica un valor mínimo de 383 K y uno máximo de 473 K (UOP, 1996, pág. Sección G.8).

Continuando con nuestro ejercicio para encontrar las mejores condiciones de operación, trabajemos primero con la temperatura T1RA correspondiente a la temperatura de entrada al convertidor DC-301-A. Donde de hecho si disminuimos su valor original, como se ha propuesto, efectivamente mejoraremos el valor PIN (Relación $iC/(iC + nC)$) de su efluente al disminuir T_f sin embargo colateralmente también estaremos disminuyendo la conversión de benceno como lo indican los perfiles del simulador mostrados en la ilustración 23 donde la conversión final disminuye de 0.87 a 0.77. De hecho aunque quisiéramos aumentar la conversión de isómeros al disminuir T1RA, no tendría ningún caso (pues las conversiones de las reacciones de isomerización se repuntarán en el segundo convertidor al enfriar su corriente de alimentación en los intercambiadores EA-309-A/B) y por el contrario enviaremos cada vez una mayor cantidad de benceno remanente al segundo convertidor que generará incrementos sustanciales de temperatura por concepto de reacción disminuyendo la conversión a isómeros.



Después de disminuir la temperatura T1RA de 408K a 400K también disminuirémos la conversión de benceno de 0.87 a 0.77. Se presentará una pérdida de \$71,405 dólares tras disminuir en un 0.05% el octano del producto final de la planta.

Desviación porcentual del Octanaie		Parámetros económicos	
Contra valor inicial	-0.05%	Ganancia mensual	
RONInicial	84.46	-\$71,405.59	
Contra simulación anterior	-0.05%	Precio de referencia \$ Baril-Octano	
RONAnterior	84.46	\$4.64	

Ilustración 23: Interface del usuario tras disminuir la temperatura de admisión al convertidor DC-301-A.

Si en lugar de disminuir la temperatura de admisión al primer convertidor la aumentamos, es fácil intuir que la conversión de benceno también aumentará disminuyendo así la cantidad de

benceno remanente al segundo convertidor. De hecho podríamos aumentar la temperatura lo suficiente como para alcanzar conversiones de benceno superiores al 90% y así disminuir la temperatura ΔT_{rex} del segundo convertidor; por ejemplo, según los resultados obtenidos con el simulador PROC. PENEX para el caso I del apéndice III, si aumentamos T1RA hasta 420 K obtendremos una conversión de 0.96 en el primer convertidor permitiéndole al segundo convertidor disminuir su temperatura T_f lográndose mejorar el octano del producto en un 0.06% con una ganancia adicional de \$89,256 dólares mensuales. Por desgracia no es posible tomar esta decisión tan a la ligera, pues aunque en cantidades mínimas, al aumentar la temperatura de operación de los convertidores, también estaremos promoviendo la hidrodésintegración de las cadenas C_5 y C_6 a cadenas cortas como metano, etano, propano y butano, disminuyendo ligeramente el rendimiento líquido de la planta, la calidad del octano, y promoviendo la generación de calor (que también repercute en la calidad del producto). Por razones que ya se han mencionado la fenomenología de las reacciones de hidrodésintegración no ha sido integrada al modelo matemático que calcula los convertidores catalíticos, por lo cual no es posible obtener resultados cuantitativos en esta tesis. Sin embargo como simple punto de referencia hay que considerar que si las plantas de hidrodésintegración catalítica que operan a temperaturas superiores a los 650K presentan pérdidas en el rendimientos de entre el 25% y el 50% en fracciones pesadas (cadenas superiores a C_7) (Valavarasu, 2003) entonces es de esperar que una planta tipo "PENEX" que opera con fracciones más ligeras y temperaturas menores apenas debiera presentar hidrodésintegración. Según lo anterior, para el mismo caso 1, si aumentáramos tan sólo en 3 grados la temperatura de alimentación T1RA, sin por ello presumir riesgos de hidrodésintegración, para disminuir el benceno remanente transferido al segundo convertidor lograremos un beneficio adicional de \$17,851 dólares mensuales (véase **ilustración 24**). Incluso podrían proponerse temperaturas mayores a reserva de un estudio más elaborado.

Ahora trabajaremos con la temperatura de entrada T2RB. El manejo de esta temperatura será la que nos arroje el mayor beneficio adicional a la planta tras proponer la disminución de su valor. Esto es porque una vez convertida la mayor parte del benceno alimentado a la planta en el primer convertidor, el valor ΔT_{rex} del segundo convertidor será mínimo y técnicamente sólo sujeto al mismo calor de las reacciones de isomerización. De tal manera que si disminuimos al máximo permitido esta temperatura igual 383K obtendremos un

aumento del 0.85% en el octano del producto equivalente a un beneficio adicional de \$1,285,300 dólares mensuales (siguiendo con el mismo caso I de estudio), que representan un excelente beneficio muy superior a los anteriormente obtenidos. La ilustración 25 muestra los valores obtenidos por el simulador con este cambio propuesto.

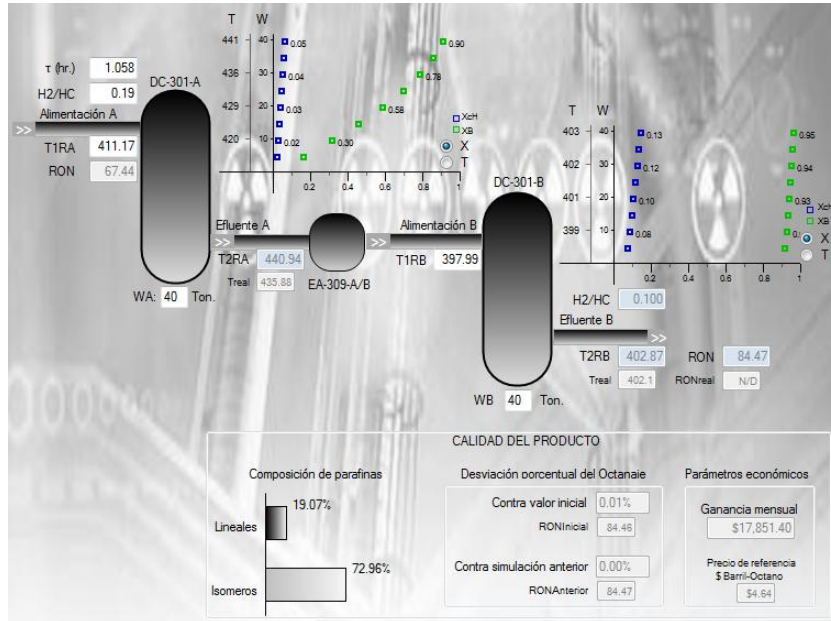


Ilustración 24: Interface del usuario tras aumentar la temperatura de admisión al convertidor DC-301-A.

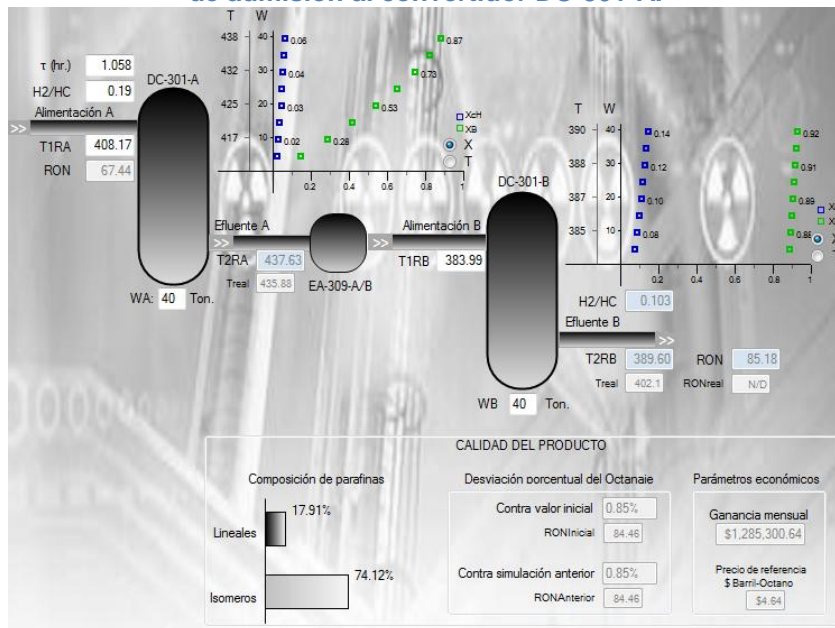


Ilustración 25: Interface del usuario tras disminuir la temperatura de admisión al convertidor DC-301-B.

V.2.3 Efecto del espacio tiempo

El espacio tiempo es el tiempo necesario para procesar un volumen de carga equivalente al volumen del convertidor.

$$\tau = \frac{V}{v_{T_o}}$$

Entre mayor sea el espacio tiempo habrá un mayor tiempo de contacto de los reactivos con el catalizador favoreciendo la conversión del reactivo i en una determinada reacción. Esto es palpable al observar la variación de la conversión de cualquier reacción α en función del lecho empacado. Al aumentar τ , el flujo volumétrico: v_{T_o} y por tanto el flujo molar de la especie i : F_{i_o} , disminuirán, aumentando a su vez la conversión α :

$$\frac{dX_{r\alpha}}{dW} = \frac{-r_{i\alpha}}{F_{i_o}}$$

Así como sucedió al revisar la funcionalidad de la relación H_2/HC , el tiempo de residencia también modificará directamente la temperatura global de los convertidores a través el balance de energía:

$$\frac{dT}{dW} = - \frac{\sum_{\alpha=1}^4 \left((r_{i_{ref}})_{\alpha} (\Delta H_{rex})_{\alpha} \right) + \sum_{\alpha=5}^9 \left(\frac{F_{i_o} X_{\alpha}}{W_T} (\Delta H_{rex}(T))_{\alpha} \right)}{\sum_i F_i c_{p_i}} \dots \text{(Balance de energía)}$$

Al aumentar τ disminuirá el flujo global $\sum_i F_i$, la variación de la temperatura de los convertidores se incrementará

Al aumentar τ favoreceremos la conversión de benceno y cíclicos en el primer convertidor transfiriendo cada vez menos remanente que permita alcanzar menores incrementos de temperatura por reacción en el segundo convertidor para mejorar el octano final del producto. El **gráfico 9** muestra la variación de la conversión de benceno a diferentes valores de τ , para una corrida muestra (**corrida 1 del apéndice III**). Entre menor sea la carga líquida a los

convertidores mayor será la conversión de benceno, e indirectamente tendremos un aumento en la calidad del producto.

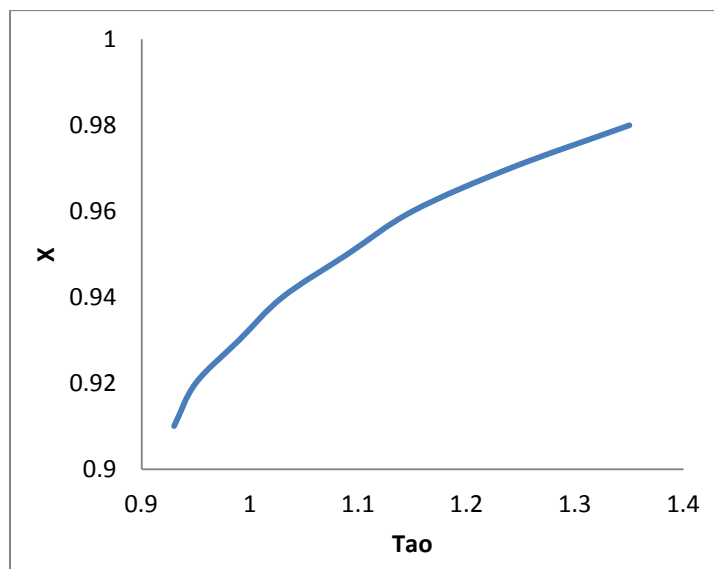


Gráfico 9: Variación de la concentración de benceno al variar el espacio tiempo a la entrada de los convertidores.

El espacio tiempo es una variable que depende de la programación en la línea de producción de la refinería. Si manipulamos esta variable, deberemos partir de diferentes situaciones hipotéticas en la que disminuye o aumenta la carga líquida a la planta. Cabe decir que para poder visualizar la ganancia (o pérdida) generada por un eventual cambio en el RON del producto bajo nuevas condiciones de carga, deberemos reiniciar $\Delta RON = 0$ (véanse las etiquetas en la interface del simulador) para poder hacer más equivalentes los resultados de ganancia entre una simulación y otra. Para ello deberá habilitarse la edición de τ en la interface, y el simulador reiniciará automáticamente ΔRON cada vez que se modifique esta variable. El manual de operación de la planta recomienda valores de τ de entre 0.8 y 1 (UOP, 1996, pág. Sección B.5.2). El gráfico 10 muestra diferentes curvas de operación calculadas por el simulador, según el RON alcanzado conforme varía la relación H_2/HC a diferentes valores del espacio velocidad. En ambos extremos de las curvas es posible incrementar el índice de octano de la planta. Sin embargo a altos flujos de hidrógeno, se restringirá la capacidad de la planta para eliminar la mayor parte de benceno en el producto, haciendo indeseable esta operación. En cambio si operamos en el extremo izquierdo de las curvas lograremos convertir gran parte de éste en el primer convertidor disminuyendo la temperatura

de operación del segundo para así obtener un producto de mayor calidad sin comprometer la reducción de aromáticos en los combustibles. Obsérvese también que al disminuir τ mayor octano persistirá bajo diferentes relaciones H_2/HC , permitiendo al operador restar cuidado a esta variable bajo estas condiciones de carga.

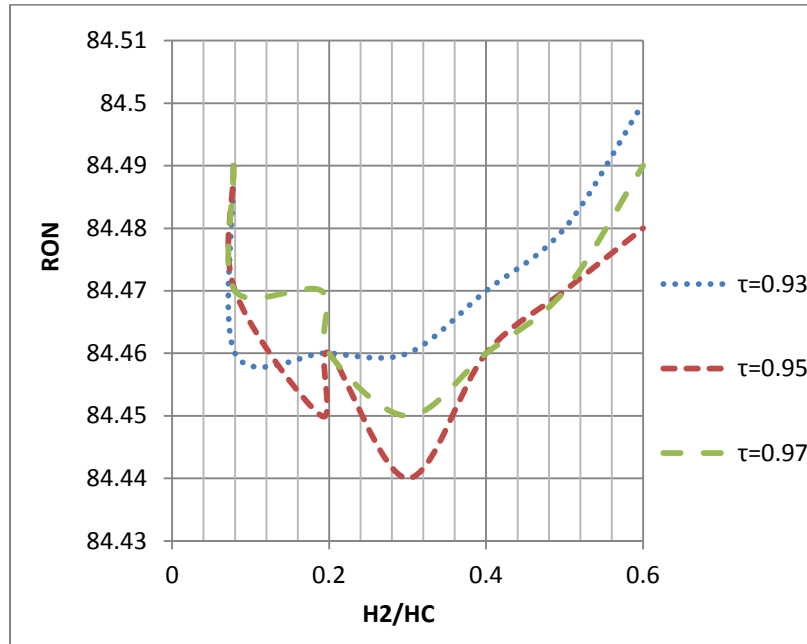


Gráfico 10: Curvas de operación en función de τ a diferentes relaciones H_2/HC para la corrida 1.

Hasta ahora sabemos que por debajo de un mínimo en la carga líquida al convertidor es posible incrementar la calidad del producto. También sabemos que la mejor manera de incrementar el beneficio económico de la planta es disminuyendo la temperatura de operación del segundo convertidor. Sin embargo será importante observar que el incremento en el beneficio económico de la planta, al disminuir esta temperatura de operación, será cada vez menor conforme aumente τ según el gráfico 11. Esto hará que la mayor zona de oportunidad se vea mermada cuando se opere a bajos flujos de carga líquida. Los máximos en el gráfico están muy cerca de la operación actual de la corrida 1 (con valor cercano al 87% de la carga de diseño). Serán máximos porque equilibra tanto las ganancias por octano como por producción. A su derecha se compensa la pérdida de octano con el aumento de la producción y a la izquierda se compensa la disminución de la producción con el incremento del octano.

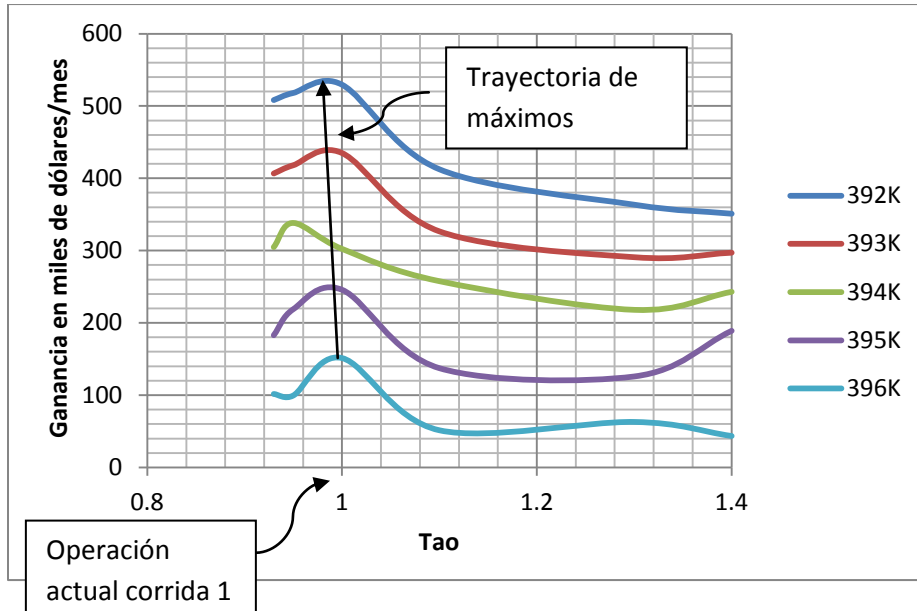


Gráfico 11: Ganancia adicional en función de τ conforme disminuye la temperatura de operación del segundo convertidor para la corrida 1.

En la tabla 25 se muestra un comparativo de los valores de carga y RON (real y calculado) que presentaron las 3 corridas de operación disponibles en el apéndice III. Como no se dispone de valores de planta (laboratorio) para el RON a la salida de los convertidores, el simulador PROC. PENEX hace un estimado en base a la composición real de los análisis cromatográficos según la misma regla de mezclado indicada en la sección V.1 y los valores de la Tabla 2 de la página 10. Es posible observar entre la columna 2 (τ) y la columna 3 (RON real) cómo aumentó el RON del producto conforme disminuyó la carga líquida a la planta respecto de la carga de diseño. En la columna 5 se indica el RON que se obtendría con la composición calculada por el simulador (previo ajuste de los parámetros cinéticos). Los resultados se aproximan bastante en las corridas 1 y 3. Sin embargo la corrida 2 presenta una desviación importante, debido principalmente a las altas temperaturas de operación que alcanzó el primer convertidor como se verá en la siguiente sección.

Tabla 25: Valores de τ y RON del producto para las 3 corridas disponibles en el apéndice III.

Corrida	τ (hr.)	%BPD _{diseño}	RON real estimado	RON calculado
1	1.058	87%	84.29	84.45
2	1.15	80%	85.02	88.33
3	1.39	66%	89.23	89.34

Simulación del convertidor catalítico de una planta de isomerización

El ajuste de la corrida 3 se muestra en la ilustración 26. Presenta una carga líquida muy baja cercana a la mitad de la carga de diseño. En efecto presentará un alto índice de octano pero siempre a costa de la productividad de la planta.

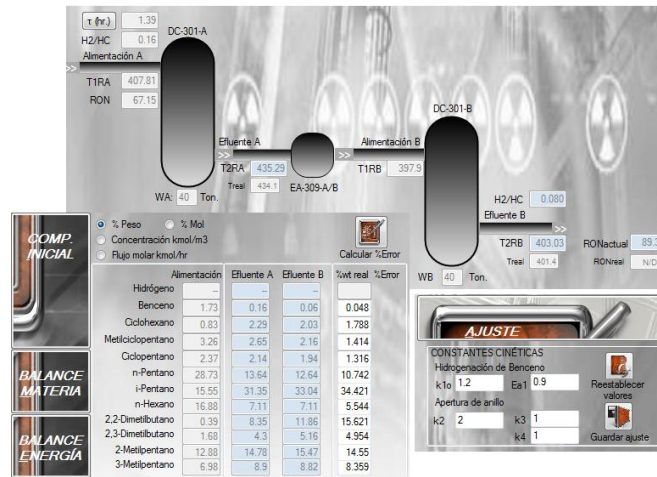


Ilustración 26: Interface del usuario tras ajustar la corrida 3 del apéndice III.

De hecho si para esta corrida 3 realizamos el mismo ejercicio de (gráfico 12) que se hizo para la corrida 1 en el gráfico 11, y analizamos ambos perfiles, podemos ahora estar en condiciones de proponer regiones de máximos y mínimos al menos locales en la operación de la planta según el enfoque económico dictado por la variable barril-octano. Más aún, ahora podemos decir que la operación actual de la corrida 1 técnicamente pertenece al máximo local según las condiciones de entrada que presenta. De manera contraria, la operación de la corrida 3 se encuentra peligrosamente cercana al mínimo posible.

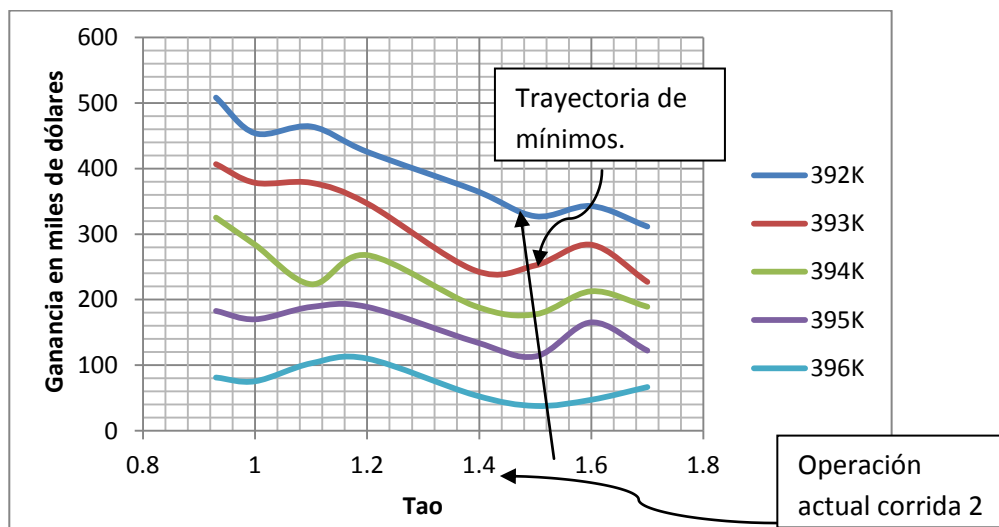


Gráfico 12: Ganancia adicional en función de τ conforme disminuye la temperatura de operación del segundo convertidor para la corrida 3.

V.3.4 Efecto de la composición de la carga líquida

Aunque la composición de la carga líquida tampoco es una variable operable es importante revisar qué sucede cuando ésta contiene cantidades altas de benceno. En comparación a la corrida 1, la corrida 2 del apéndice III contiene un 25% más de benceno susceptible de generar una mayor cantidad de calor por efecto de la reacción de hidrogenación.

%wt. Corrida No. 1 = 1.99%

%wt. Corrida No. 2 = 2.48%

Hay que decir que no ha sido posible minimizar aceptablemente los márgenes de error en las guías de corrección para esta segunda corrida limitando la reproducibilidad de la operación de los convertidores. Esta limitación se puede adjudicar a la falta de un modelo que describa el comportamiento cinético de las reacciones de hidrogenación que se podrían estar presentando debido a las altas temperaturas de operación que se alcanzan en el primer convertidor. En primer lugar porque la temperatura T1RA es mayor y en segundo lugar porque se genera mayor calor de reacción. Si seleccionamos la opción “balance de energía” en la sección de balances de la interface del simulador obtendremos las impresiones de pantalla mostradas en la ilustración 28, en donde la corrida 2 genera aproximadamente 6°C más que la corrida 1 por efecto de la reacción de Hidrogenación de Benceno.

Corrida 1		DC-301A		DC-301B	
COMP. INICIAL	Estimación en los incrementos de temperatura por reacción (°C)	Hidrogenación de Benceno			
	Total DC-301A	B+3H2->cH	15.56	1.3	
	Total DC-301B	Apertura de anillos			
BALANCE MATERIA		cH+H2->nH	0.29	0.45	
		mcP+H2->nH	1.89	1.49	
		cP+H2->nP	0.35	0.34	
BALANCE ENERGÍA		Isomerización de Pentanos			
		nP -> iP	4.48	0.38	
		Isomerización de Hexanos			
	nH -> 2,2DMB	5.54	1.96		
	nH -> 2,3DMB	1.05	0.2		
	nH -> 2MP	0.42	-0.15		
	nH -> 3MP	0.15	-0.11		

Corrida 2		DC-301A		DC-301B	
COMP. INICIAL	Estimación en los incrementos de temperatura por reacción (°C)	Hidrogenación de Benceno			
	Total DC-301A	B+3H2->cH	20.4	0.66	
	Total DC-301B	Apertura de anillos			
BALANCE MATERIA		cH+H2->nH	0.44	0.71	
		mcP+H2->nH	2.71	2.11	
		cP+H2->nP	0.84	0.73	
BALANCE ENERGÍA		Isomerización de Pentanos			
		nP -> iP	3.95	0.4	
		Isomerización de Hexanos			
	nH -> 2,2DMB	5.67	2.39		
	nH -> 2,3DMB	1.12	0.26		
	nH -> 2MP	0.69	-0.18		
	nH -> 3MP	0.22	-0.13		

Ilustración 27: Comparación de los incrementos de temperatura estimados en las corridas 1 y 2 del apéndice III.

Los altos contenidos de benceno en la carga deberán tenerse en mucho cuidado para no disminuir los rendimientos líquidos y principalmente para no disminuir la conversión de

Simulación del convertidor catalítico de una planta de isomerización

cadenas lineales. La ilustración 28 muestra una comparativa de los resultados obtenidos con el simulador entre la corrida No. 1 y la No. 2. Es posible observar que en la corrida No. 2 se alcanza una temperatura de 445°C sobrepasando prácticamente por 8 °C la temperatura alcanzada en el corrida No. 1. La única ventaja de esta condición es que prácticamente todo el benceno se convertirá en el primer reactor, como se ve en la ilustración 28, donde en la corrida 1 se alcanzó apenas el 87% de conversión mientras en el segundo es posible alcanzar el 98%. Lo anterior se verá reflejado como beneficio al disminuir el calor por reacción en el segundo convertidor por efecto de esta reacción. Por desgracia no así sucederá con el calor de las reacciones de isomerización que por las altas temperaturas alcanzadas en el primer convertidor repuntarán sustancialmente en el segundo opacando el beneficio obtenido.

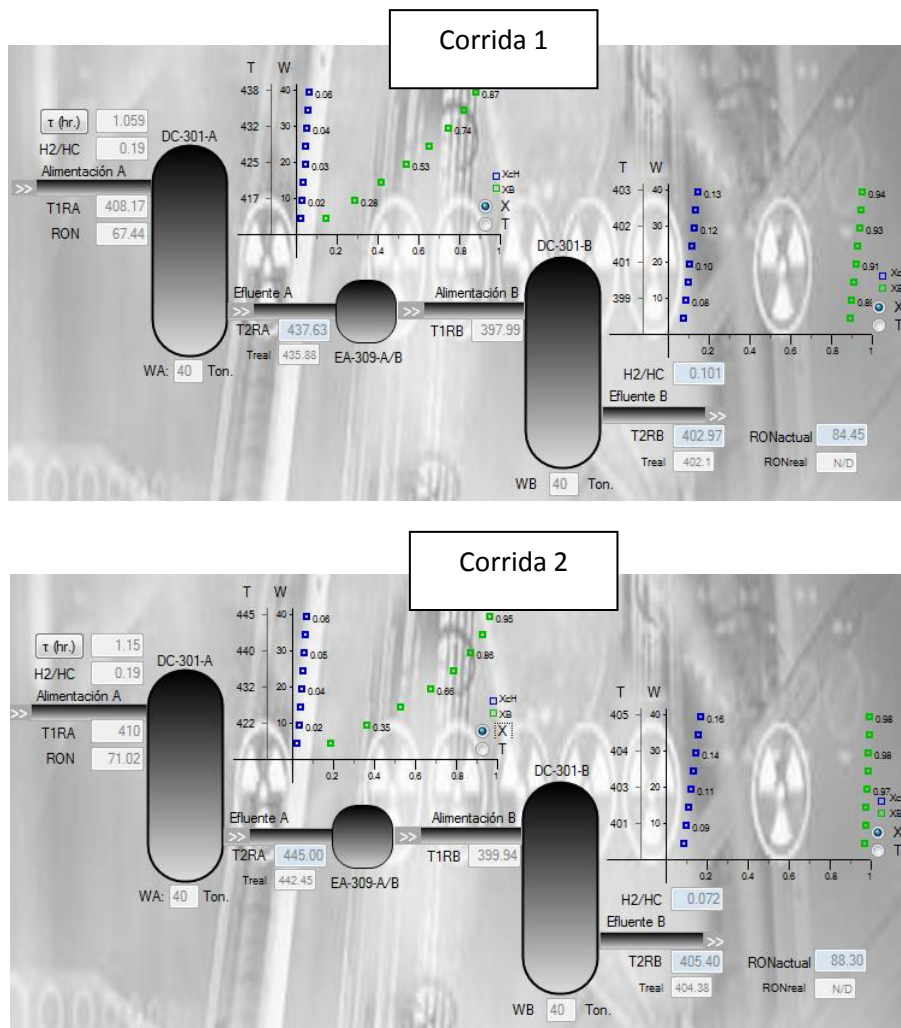


Ilustración 28: Interface del usuario tras disminuir la temperatura de admisión al convertidor DC-301-B.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Gracias a la facilidad cromatográfica para conocer las composiciones desglosadas de las corrientes de proceso es posible reproducir aceptablemente sistemas complejos de proceso, en especial aquellos que involucran procesos de refinación por el reto multicomponente que se afronta. La presencia de múltiples reacciones demanda rutinas de cálculo extensas que sin la facilidad de los actuales sistemas de cómputo sería complicado disponer de herramientas confiables y eficaces capaces de reproducir la operación de convertidores industriales descritos sólo con modelos muy elaborados.
- El simulador desarrollado en este trabajo como herramienta de cálculo, ha sido capaz de reproducir la operación de la planta razonablemente según los criterios de error implementados. Las suposiciones y simplificaciones hechas al modelo han resultado aceptables y han sido el principal eje para implementar el sistema. En este sentido se concluyen las siguientes condiciones:
 - La desviación de los resultados se minimiza mientras se opere por debajo de temperaturas que no favorezcan las reacciones de hidrogenación.
 - Temperaturas altas disminuirán el rendimiento de la planta comprometiendo la reproducibilidad del sistema.
 - Los parámetros implícitos en los mecanismos de las reacciones de hidrogenación pueden aproximarse mediante un esquema de ajuste que permite al usuario del simulador aproximarse paulatinamente a la actividad actual del catalizador.
 - Es posible acercarse al grado real de conversión de las reacciones de isomerización mediante un modelo puramente termodinámico.
- Mediante un esquema de perfil económico es posible facilitar la búsqueda de las mejores condiciones de operación de la planta teniendo como función objetivo el barril-octano del producto. Más aún gracias a que se ha prevenido la tendencia del sistema a la hidrogenación, es posible orientar exclusivamente la operación

de la planta en función del índice de octano del producto. Una variable que afecta principalmente este esquema es la carga líquida a la planta, la cual incide directamente en el cálculo del barril-octano: A mayor carga menor octano, a mayor octano, menor carga requerida. Es posible encontrar curvas de operación con máximos y mínimos parciales que dan un panorama de las oportunidades al buscar condiciones de operación que potencialicen las ganancias económicas de la planta.

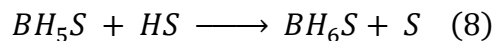
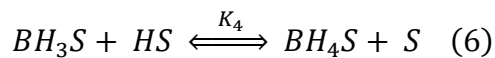
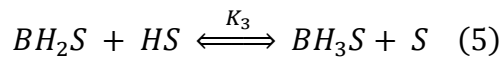
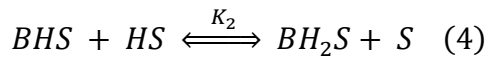
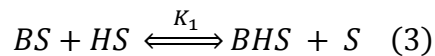
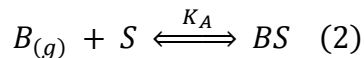
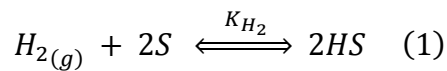
- El trabajo demuestra cómo es que la reacción secundaria de saturación de benceno modifica tácitamente el comportamiento de los convertidores, así como la composición del producto de la planta. Entre mayor cantidad de benceno logremos convertir en el primer reactor, menor temperatura de operación lograremos en el segundo permitiendo alcanzar cada vez mayor conversión de cadenas lineales a isómeros, según el equilibrio termodinámico que describe estas reacciones.
- Según la fenomenología del sistema reaccionante y apoyados en los resultados que predice el simulador es posible sugerir las siguientes recomendaciones:
 - En general al presentarse una carga alta de alimentación deberán explorarse aquellas condiciones de operación que incrementen el octano del producto indirectamente mermado por la baja conversión de benceno.
 - La operación con bajas cargas serán de baja oportunidad operativa al estar posicionadas en una región de mínimos económicos.
 - Dependiendo de la actividad del catalizador mientras más disminuyamos la temperatura de entrada al segundo convertidor mayor calidad obtendremos del producto.
 - A reserva de prevenir las reacciones de hidrodésintegración, se sugiere operar con los mínimos estequiométricos de hidrógeno, ya que es posible favorecer la conversión de benceno bajo este esquema, según el mecanismo que rige su reacción de hidrogenación.

7. ANEXOS

7.1. Anexo I: Cinéticas para la hidrogenación de benceno encontradas en la literatura

1. Cinética Mark Saeys (Saeys, 2005)

- Fase de reacción: Gas
- Catalizador: Pt/ZSM-22
- Rango de temperaturas: 423-498 K
- Rango de presiones. 1 a 3 MPa
- Mecanismo de reacción:



S: Sitio activo; B: Benceno; H: Hidrógeno

- Paso limitante: Adición del quinto hidrógeno (Paso 7)
- Suposiciones: Disponibilidad equitativa de sitios activos; desorción rápida e irreversible del hidrógeno; Pasos 1 a 4 en quasi-equilibrio.
- Cinética:

$$r_B = \frac{C_t k_5 (\prod_{j=1}^4 K_j) K_B K_{H_2}^{5/2} p_B p_{H_2}^{5/2}}{(1 + K_B p_B + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}})^2}$$

Simulación del convertidor catalítico de una planta de isomerización

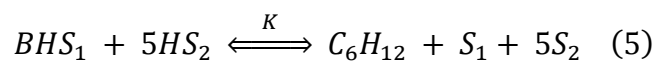
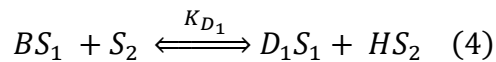
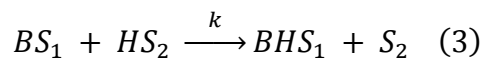
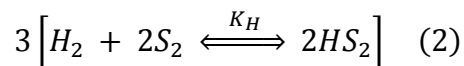
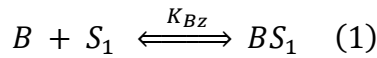
• Parámetros:

Parámetro	Significado	Factor Pre-exponencial A_0	Entalpía/Energía de activación (KJ/mol) E_a
C_t	Concentración total de sitios activos	$0.8 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}_{cat}$	---
k_5	Coefficiente de rapidez del paso limitante	$5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$	104
$\prod_{j=1}^4 K_j$	Constante de adsorción condensada de los pasos elementales de hidrogenación	$(0.5)^4 = 0.06$	$-74 - 2\Delta H_{ads}(H_2)$
K_B	Constante de adsorción del Benceno	$7.4 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$	-71
K_{H_2}	Constante de adsorción del Hidrógeno	$2.7 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$	$2\Delta H_{ads}(H_2)$

$$K_i = A_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

2. Cinética M. Albert Vannice et al. (Vannice, 1999)

- Fase de reacción: Líquido
- Catalizador: Pd/ $\eta - Al_2O_3$
- Rango de temperaturas: 358-488 K
- Rango de presiones. 7-54 atm
- Mecanismo de reacción:



S_1, S_2 : Sitios activos; B: Benceno; D_1 : Especies Fenil H – deficientes

- Paso limitante: Adición del primer hidrógeno (Paso 3)

- Suposiciones: Adsorción disociativa de H_2 ; Adsorción no competitiva entre el hidrógeno y el benceno; Postulación de especies Fenil H-deficientes;
- Cinética:

$$r_B = \frac{kK_H K_B C_B C_{H_2}}{\left(1 + K_H^{1/2} C_{H_2}^{1/2}\right) \left(K_H^{1/2} C_{H_2}^{1/2} + (K_B K_H^{1/2}) C_B C_{H_2}^{1/2} + (K_D K_B) C_B\right)}$$

$$k = A_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

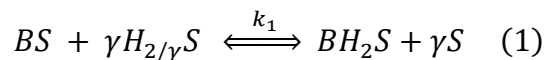
$$K_i = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ_{ad}}{R} - \frac{\Delta H^\circ_{ad}}{RT}\right)$$

- Parámetros:

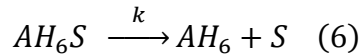
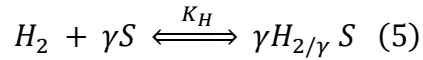
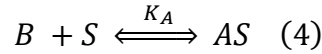
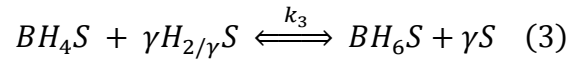
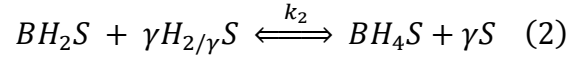
Parámetro	Significado	$\Delta H^\circ, E_{ac}$ (kcal/mol)	$\Delta S^\circ, \ln A$ (cal/mol/°C)
k	Coefficiente de rapidez del paso limitante	13	10
K_B	Constante de adsorción del Benceno	-19	-49
K_H	Constante de adsorción del hidrógeno	-7	-25
K_D	Constante de equilibrio en la deshidrogenación de Benceno para formar especies Fenil H-deficientes (Paso 4)	-3	-7

3. Cinética S. Toppinen (Toppinen, 1996) (Cinética que mejor ajustó la reacción)

- Fase: Líquido
- Catalizador: Ni/Al₂O₃
- Rango de temperaturas: 368-398 K
- Rango de presiones: 20-40 atm.
- Mecanismo de reacción: Discernido de entre tres diferentes modelos, se presenta el que más ajustó los datos (Smeds, 1989).



Simulación del convertidor catalítico de una planta de isomerización



S: Sitios activos; B: Benceno; $\gamma = 1$: Adsorción no disociativa de H; $\gamma = 2$: Adsorción disociativa de hidrógeno

- Paso limitante: Pasos de hidrogenación. Irreversibles. Con constantes de velocidad iguales: $k_1 = k_2 = k_3$
- Suposiciones: Adsorción competitiva entre el hidrógeno y el Benceno. Adición secuencial del hidrógeno disociado sobre el Benceno.
- Cinética:

$$r_B = \frac{k_1 K_A K_H C_A C_{H_2}}{\left(3 K_A C_A + (K_H C_{H_2})^{\frac{1}{\gamma}} + 1\right)^{\gamma+1}}$$

- Parámetros:

Parámetro	Significado	Valor
k_{10}	Constante de rapidez a 100°C	1.3 mol/(s kg _{cat})
E_a	Energía de activación	53.9 KJ/mol
$K_B \times 10^4$	Constante de adsorción de Benceno	18.3 m ³ /mol
$K_H \times 10^3$	Constante de adsorción de Hidrógeno	7074.5 m ³ /mol

$$k_1 = k_{10}(T_0) \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right); \quad T_0 = 100^\circ C$$

7.1. Anexo II: Conversión de isómeros

La definición de conversión es:

$$X_{i\alpha} = \frac{\text{Moles de } i \text{ que reaccionan}}{\text{Moles de } i \text{ alimentadas}} \dots (A)$$

Para el caso de la reacción de isomerización de n-Pentano a i-Pentano el número de moles de n-P que reaccionaron es igual al total de moles finales menos las moles iniciales:

$$X_{r5} = \frac{n_{nP_0} - n_{nP}}{n_{nP_0}}$$

También es posible determinar la conversión de i-P en términos de la conversión de n-P, pues por cada mol de n-P que reacciona se forma una mol de n-P, entonces:

$$X_{r5} = \frac{n_{iP} - n_{iP_0}}{n_{nP_0}}$$

$$\text{Por tanto: } n_{iP} = n_{iP_0} + n_{iP_0} X_{r5}$$

De la misma manera en que es posible determinar la conversión del i-P en términos del n-P alimentado a la planta, es posible determinar la conversión de los isómeros C6 en términos del n-H alimentado a la planta, por ejemplo para el caso del 2,2DMB:

$$X_{r6} = \frac{n_{2,2DMB} - n_{2,2DMB_0}}{n_{nH_0}}$$

Así habrá una cantidad específica de n-Hexano que se consumió para formar el 2,2DMB:

$$X_{r6} = \frac{nH \text{ consumido para formar } 2,2DMB}{n_{nH_0}}$$

La cantidad de n-H consumido total para formar los diferentes isómeros será igual a la contribución que cada reacción de isomerización aportó a su conversión:

$$n_{nH} = n_{nH_0} - n_{nH_0} X_{r6} - n_{nH_0} X_{r7} - n_{nH_0} X_{r8} - n_{nH_0} X_{r9}$$

Donde los subíndices 6 a 9 representan las reacciones de isomerización a 2,2DMB, 2,3DMB, 2MP y 3MP respectivamente. Si sustituyéramos todas estas contribuciones en el balance

estequiométrico global de n-H obtendríamos una expresión bastante engorrosa, por ello es que se ha decidido utilizar una definición global para la conversión del n-Hexano X_{nH} como se hizo en la sección III.1.2. **Balances estequiométricos.**

$$X_{cH} = \frac{n_{cH_0} - n_{cH}}{n_{cH_0}}$$

$$n_{nH} = n_{nH_0} - n_{nH_0} X_{nH}$$

Es posible deducir que la conversión global X_{cH} es igual a la suma de las conversiones de cada una de las reacciones de isomerización de cadenas C6.

$$X_{nH} = X_{r6} + X_{r7} + X_{r8} + X_{r9}$$

Tabla 26: Coeficientes de los polinomios obtenidos para el equilibrio de parafinas.

No. de Corrida	Compuesto	a	b	c	d
1	<i>nP</i>	3.69	-0.015	2.01E-5	-7.59E-9
	<i>2,2 DMB</i>	16.33	-0.077	1.19E-4	-6.3E-8
	<i>2,3 DMB</i>	-4.82	0.035	-8.24E-5	6.04E-8
	<i>2 MP</i>	-6.69	0.033	-5.38E-5	2.91E-8
	<i>3 MP</i>	-3.80	0.001	-1.28E-5	4.87E-10
2	<i>nP</i>	3.69	-0.015	2.07E-5	-8.20E-9
	<i>2,2 DMB</i>	15.91	-0.075	1.18E-4	-6.27E-8
	<i>2,3 DMB</i>	-4.50	0.033	-7.71E-5	5.64E-8
	<i>2 MP</i>	-6.51	0.032	-5.28E-5	2.89E-8
	<i>3 MP</i>	-3.77	0.001	-1.41E-5	1.94E-9
3	<i>nP</i>	3.89	-0.015	2.001E-5	-7.43E-9
	<i>2,2 DMB</i>	17.73	-0.084	1.29E-4	-6.77E-8
	<i>2,3 DMB</i>	-5.22	0.038	-8.99E-5	6.59E-8
	<i>2 MP</i>	-7.08	0.036	-5.8E-5	3.13E-8
	<i>3 MP</i>	-4.008	0.015	-1.34E-5	1.305E-10

7.1. Anexo III: Fechas operativas de la planta U-300 de isomerización de la refinería “Miguel Hidalgo”

Para simular los convertidores de la planta isomerizadora se reproduce a continuación información de planta. Esta información corresponde a los valores que proporciona el sistema de control distribuido de la refinería “Miguel Hidalgo” y pertenecen a las siguientes fechas de operación de la planta:

Tabla 27: Fechas de operación de las corridas 1,2 y 3.

No. de Corrida	Fecha de operación
1	23/07/07
2	14/08/09
3	18/12/06

La relación de las condiciones de operación se presentan en la tabla 27 y los valores de composición se enlistan en la tabla 28. Al final del trabajo en hojas sin numeración se anexan copias fotostáticas del archivo fuente de donde han sido reproducidos estos valores.

Tabla 28: Condiciones de operación de las corridas 1,2 y 3.

No. de Corrida	BPD	HIDRÓGENO NM3/D	T. ENTRADA DC-301-A °C	T. SALIDA DC-301-A °C	T. ENTRADA DC-301-B °C	T. SALIDA DC-301-B °C
1	13086.4	3663.5	135.17	162.88	124.99	129.1
2	12045.7	3403.3	137.00	169.45	126.94	131.38
3	9954.8	2339.08	134.81	161.10	124.99	128.48

Simulación del convertidor catalítico de una planta de isomerización

Tabla 29: Condiciones de operación de las corridas 1,2 y 3.

Compuesto	Alimentación DC-301-A %wt.			Efluente DC-301-B %wt.		
	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 2	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3
Propano	0	0.01	0.01	0	0.36	0
i-Butano	0.21	0.06	0.79	0.30	1.84	0
n-Butano	3.20	2.10	7.78	3.07	1.95	0.035
Benceno	1.99	2.48	1.72	0.12	0.046	0.15
Ciclohexano	1.36	1.95	0.82	2.99	3.91	1.78
M-Ciclopentano	3.78	5.23	3.25	2.40	3.28	1.41
Ciclopentano	2.23	2.09	2.37	2.05	1.61	1.31
n-Pentano	26.22	24.59	28.73	10.89	9.85	10.74
i-Pentano	14.73	14.60	15.54	30.91	29.26	34.42
n-Hexano	19.08	22.40	16.88	5.82	5.76	5.54
2,2 DM-Butano	0.47	0.43	0.38	10.76	12.54	15.62
2,3 DM-Butano	1.76	1.85	1.67	4.73	4.78	4.95
2 M-Pentano	12.56	12.88	12.07	14.33	14.32	14.55
3 M-Pentano	7.62	8.12	6.98	8.21	8.30	8.35
Otros	4.72	1.13	0.92	3.38	2.12	1.24

Bibliografía

- A. Nerón, G. L. (2012). Computation of complex and constrained equilibria by minimization of the Gibbs free energy. *Chemical Engineering Science* 82 , 260-271.
- Aspen, T. (2007). Aspen Hysys. *Versión 2006.5* . AspenTech.
- Brower, D. M. (1968). HF-SbF₅ catalysed isomerization of n-butane-1-¹³C. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* , 87, 1435-1444.
- Chavelier, F. (1977). *Proceedings of the 6th international congress on catalysis* (Vol. 1). (G. C. Bond, Ed.) London: Chemical Society.
- Ciapetta, F. G. (1953). *Ind. Eng. Chem.* , 147.
- Condon, F. E. (1958). *Catalysis* (Vol. 6). (P. H. Emmett, Ed.) New York: Reinhold.
- Deepak Poondi, A. V. (1996). Competitive Hydrogenation of Benzene and Toluene on Palladium and Platinum Catalyst. *Journal of Catalysis* , 161, 742-751.
- Fogler, H. S. (2008). *Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas* (Cuarta Edición ed.). México: Pearson Educación.
- Gates, G. C. (1992). *Catalytic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.
- Hancock, E. G. (1975). *Benzene and its derivatives*. New York: Wiley.
- Himmelblau, D. M. (1976). *Análisis y simulación de procesos*. Barcelona: Reverté S.A.
- Kiusalaas, J. (2005). *Numerical Methods in Engineering with MATLAB*. New York: Cambridge University Press.
- Konuspayev, S. R. (2009). Kinetics of liquid-phase benzene hydrogenation. *Res. Chem Intermed* 35 , 1-11.
- Levine, I. N. (2004). *Fisicoquímica* (Vol. 1). Madrid: Mc Graw Hill.
- Lindfors, L. P. (1993). Kinetics of toluene hydrogenation on a supported nickel catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 , 3813-3828.
- Mills, G. A. (1953). *Ind. Eng. Chem.* , 45, 134-137.
- Mirodatos, C. (1993). Steady state and isotopic transient kinetics of toluene hydrogenation on a Ni/Al₂O₃ catalyst. *Chem. Eng. Sci.* , 3813-3828.
- Murzin, D. Y. (1989). Kinetics of liquid phase hydrogenation of benzene and toluene on a Nickel catalysts. *Kinetic. Katal* , 1352-1358.
- Nenitzescu, C. D. (1968). *Carbonium ions* (Vol. 1). (P. v. G. A. Olah, Ed.) New York: Interscience.

Simulación del convertidor catalítico de una planta de isomerización

- Oelderik, J. M. (1968). HF-SbF₅ catalysed isomerization of 2-methylpentane: Kinetics and mechanism of rearrangement and hydride-ion transfer steps in alkylcarbonium ion reactions. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 721-736.
- PEMEX, R. (2010). *Base de datos de operación SIPCAL*. México, D.F. Torre de Pemex: Gerencia de Control de Producción.
- PEMEX, R. (2010). *Catálogo de precios para resultados de operación*. México D.F. Torre de Pemex.: Gerencia de Programación y Coordinación Operativa.
- Pitzer, K. S. (1953). Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds. En G. C. Pimentel (Ed.), *American Petroleum Institute*. Pittsburgh: Carnegie Press.
- Prestvik, R. (2004). Compositional analysis of Naphta and reformate. En G. J. Antos, *Catalytic naphtha reforming* (págs. 1-105). New York: Marcel Dekker, Inc.
- Saeys Mark. (2004). Kinetic models for catalytic reactions from first principles: benzene hydrogenation. *Molecular physics*, 267-272.
- Saeys, M. (2005). First-principles based kinetic model for the hydrogenation of toluene. *Journal of catalysis* 236, 129-138.
- Shawn D. Lin, M. A. (1993). Hydrogenation of aromatic hydrocarbons over supported Pt Catalysts. *Journal of catalysis* 143, 563-572.
- Sie, S. T. (1997). Isomerization. En H. Knozinger, *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (págs. 2818-2826). Nueva York: Wiley VCH.
- Singh, U. K. (1999). Kinetic and termodinamic analysis of liquid-phase benzene hydrogenation. *AIChE Journal*, 1059-1071.
- Smeds, S. (1989). Mechanism of the Liquid-Phase Hydrogenation of the Benzene Ring. *Kinet. Katal.*, 30, 637-643.
- Smith, J. M. (1996). *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. México: McGrawHill.
- Toppinen, S. (1996). Kinetic of the liquid-phase hydrogenation of benzene and some monosubstituted alkylbenzenes over a nickel catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res*, 1824-1833.
- UOP. (1996). *Manual de operación de la unidad isomerizadora de Pentanos/Hexanos*. Tula, Hgo.: Pemex.
- Valavarasu, G. (2003). Mild Hydrocracking, A review of the Process, Catalysts, Reactions, Kinetics and Advantages. *Petroleum Science and Technology*, 21, 1185-1205.
- Vannice, M. A. (1999). Kinetic and Thermodynamic analysis of liquid-phase Benzene Hydrogenation. *AIChE Journal*, 45 (5), 1059,1071.

Volkova, G. (2007). n-Hexane skeletal isomerization over sulfated zirconia catalyst with different Lewis acidity. *Chemical Engineering Journal* 134 , 106-110.

Wade, L. G. (2004). *Química Orgánica*. Madrid: Pearson educación.

Weisz, P. B. (1962). *Advanced Catalyst* , 13, 137.

Winterbone, D. E. (1997). *Advanced thermodynamics for engineers*. New York: Arnold.

Yasakova, E. A. (2010). Tendency of isomerization process development. *Oil and gas bussines* , UDC 665.656.2.