

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

PROBLEMAS FUNDAMENTALES EN LA OPERACION DE UNA PLANTA, ESCALA PILOTO, PARA EL PROCESO DE ISOMERIZACION DE PENTANO NORMAL.

245

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

FERNANDO MORALES NAVARRO

MEXICO, D. F.

1 9 7 5



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Tesis

COD

HL 235

FECHA

PRDC

6

1975

P R E S I D E N T E.= Ing. Xavier Rodríguez Higuera.

V O C A L.= Ing. Vladimir Estivil Riera.

S E C R E T A R I O.= Ing. Carlos Doorman Montero.

1er. S U P L E N T E.= Ing. Fernando Maldonado Mendoza.

2do. S U P L E N T E.= Ing. Roberto Andrade Cruz.

Sitio donde se desarrolló el tema.= INSTITUTO MEXICANO

DEL PETROLEO.=

Nombre completo y firma del sustentante: FERNANDO MORALES

NAVARRO.=

Nombre completo y firma del asesor del tema: ING. XAVIER

RODRIGUEZ HIGUERA.

CON ETERNO AMOR

A MIS ADORABLES PADRES

NICOLAS Y JOSEFINA

A MI AMADA ESPOSA

MARIA EUGENIA

A MIS QUERIDOS HIJOS

FERNANDO Y GERARDO

CON CARÍÑO

A MIS HERMANOS

PROBLEMAS FUNDAMENTALES EN LA OPERACION DE UNA PLANTA,
ESCALA PILOTO, PARA EL PROCESO DE ISOMERIZACION DE PEN
TANO NORMAL

- ✓ I.- Introducción.
- ✓ II.- Generalidades.
- ✗ III.- Descripción del Equipo.
- ✓ IV.- Operación de la Planta.
- ✗ V.- Control Químico del Proceso, y resultados experimentales.
- ✗ VI.- Cálculo.
- ✓ VII.- Conclusiones.
- ✗ VIII.- Bibliografía.

C A P I T U L O I

INTRODUCCION

Si bien el proceso de isomerización tiene un lento desarrollo por el costo del manejo de los agentes catalíticos corrosivos además del costo de separación de los isómeros de hidrocarburos que contienen cinco o más átomos de carbono, el incremento necesario del número de octano en las gasolinas está dando lugar a un nuevo interés -- del proceso de isomerización. El proceso de isomerización tuvo inicio durante la Segunda Guerra Mundial como consecuencia de la demanda de gasolina para la aviación.)

La producción de gasolinas que cumplan con las especificaciones de una apropiada volatilidad y un elevado número de octano, requiere el uso de ambos tipos de componentes, ligeros y pesados. Estos últimos son esencialmente compuestos aromáticos de elevado número de octano obtenidos por reformación catalítica, los cuales tienen que estar compensados en una gasolina terminada por compuestos que impartan la volatilidad requerida para que se tengan, entre otras, buenas características de arranque del motor. Los compuestos que cumplen -- con estos requisitos son las isoparafinas C_5 y C_6 . Estas parafinas se pueden obtener por fraccionación, extracción o isomerización. Las dos primeras formas se basan en la eliminación de las parafinas normales de bajo índice de octano; la isomerización sin embargo tiene la ventaja de convertir los isómeros de cadena recta en componentes con elevado número de octano, lo que representa un beneficio para el mercado de la gasolina ya que se obtiene una mejora tanto en canti--

dad como en calidad.

Con objeto de desarrollar un proceso de isomerización de n-parafinas en el Instituto Mexicano del Petróleo, se desarrolló un proyecto que comprendió, por una parte, la selección de un catalizador adecuado y por otra parte, el desarrollo del proceso mismo, lo que incluyó el estudio de la influencia de cada una de las variables en la reacción de isomerización.

C A P I T U L O I I

GENERALIDADES

┌ Son isómeros aquellos compuestos que constan de moléculas del mismo peso molecular y la misma composición, diferenciando solamente en por lo menos una propiedad física o química. De tal manera que nuestro procedimiento de isomerización trata de obtener iso-pentano a -- partir de pentano normal, mediante una reacción catalítica.

Para ello comenzaremos a ver las variables que controlan al - procedimiento de isomerización de n-parafinas, básicamente son las - siguientes:

- a) Temperatura
- b) Presión
- c) Tiempo de Residencia
- d) Catalizador

Con objeto de comprender mejor el proceso de isomerización de n-parafinas se analizará la influencia que tiene cada una de las variables sobre el desarrollo del proceso.

(a) Temperatura.)

Termodinámica de la isomerización de parafinas.-

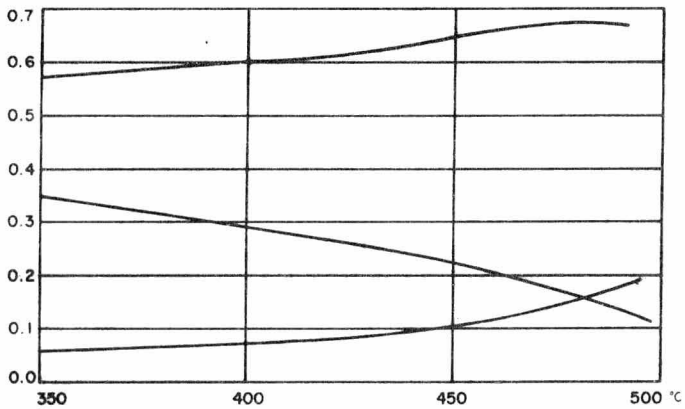
La influencia de la temperatura sobre el equilibrio termodinámico de los isómeros en las parafinas es notable. La formación de -- isómeros en el equilibrio se ve afectada en forma desfavorable con - temperaturas elevadas, ya que éstas ocasionan la formación de produc - tos secundarios como son los hidrocarburos C_1 a C_4 } Como consecuen--

cia, la formación de isómeros debe ser considerada como una función de la temperatura, esto con el propósito de determinar la conversión límite de n-pentano a i-pentano, dicha conversión límite nos arroja un dato importante ya que será el porcentaje de conversión máxima que se tendrá en nuestros resultados experimentales.

La figura II-1 muestra la variación de la concentración de la mezcla reactivo-productos en el equilibrio, en función de la temperatura.

La figura II-2 muestra la variación de la composición de pentano e isopentano en el equilibrio.

CONCENTRACION DE PENTANOS EN EL EQUILIBRIO



- 1- ISOPENTANO
- 2- n-PENTANO
- 3- NEOPENTANO

FIG. II-1

FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

TESIS PROFESIONAL

FERNANDO MORALES NAVARRO

COMPOSICION DE PENTANO E ISOPENTANO EN EL EQUILIBRIO

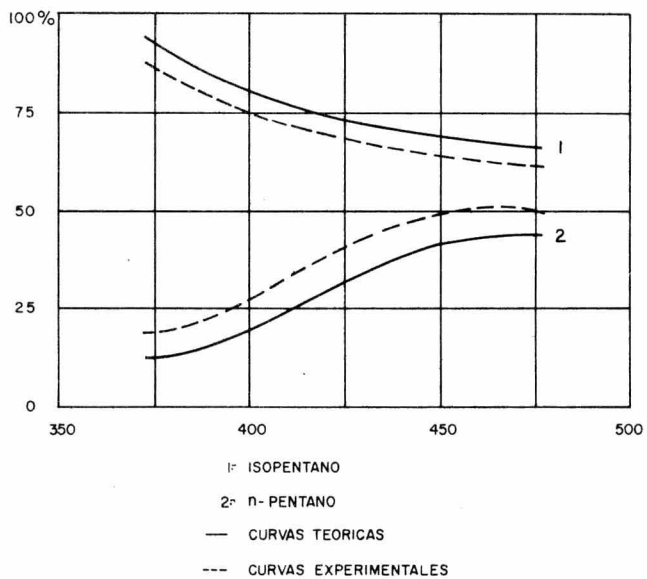


FIG. II-2

FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

TESIS PROFESIONAL

FERNANDO MORALES NA-ARRO

La figura II-2 nos puede afirmar lo concluido de la figura II-1 donde se puede apreciar que la óptima temperatura para obtener la mejor conversión de n-C₅ a i-C₅ se encuentra entre 450 y 500°C, ya que de continuar con el calentamiento podemos llegar al rompimiento heterolítico y producir hidrocarburos C₁ a C₄ que son productos secundarios. En esta figura (II-2) se puede observar una situación interesante, las curvas trazadas con datos teóricos son completamente adversas a las curvas obtenidas con datos experimentales.

Las reacciones de isomerización de n-pentano y n-hexano son ligeramente exotérmicas. La siguiente tabla muestra los valores de la entalpia de reacción para la isomerización de n-C₅ y n-C₆.

ENTALPIAS DE REACCIONES DE ISOMERIZACION

Reactivo	Producto	AH°298
n-C ₅	2-metilbutano	-1.92 kcal/mol
n-C ₅	Neopentano	-4.67 "
n-C ₆	2-Metilpentano	-1.70 "
n-C ₆	3-Metilpentano	-1.06 "
n-C ₆	2-2-Dimetilbutano	-4.39 "
n-C ₆	2-3-Dimetilbutano	-2.53 "

En consecuencia la concentración de productos en el equilibrio se verá afectada en forma desfavorable con temperaturas elevadas, ya que hay mayor cantidad de energía absorbida y por consecuencia mayor cantidad de energía desprendida.

La conversión de hidrocarburos ramificados está limitada por

el equilibrio termodinámico y las conversiones más elevadas se obtendrán a bajas temperaturas o de otra forma, mediante la recirculación de las n-parafinas no isomerizadas, para lo cual es necesario efectuar primero la separación de las iso y n-parafinas. La separación de los isómeros iso y normales es una operación costosa; por lo que resalta la ventaja teórica del empleo de condiciones termodinámicas favorables para el proceso.

b) Presión.

Las reacciones de isomerización van acompañadas frecuentemente por reacciones secundarias que provienen de los mismos intermedios por ejemplo las de desintegración. Estas reacciones generalmente originan la producción de carbón el cual desactiva el catalizador, ya que éste se deposita en el catalizador y disminuye el área de contacto del mismo. El mejor inhibidor de estas reacciones secundarias es el hidrógeno a presión por lo que los procesos de isomerización se realizan a la presión originada por la mezcla hidrógeno-hidrocarburo.

La presión de hidrógeno que debe ser utilizada con objeto de suprimir las reacciones de desintegración, está en función de la temperatura de isomerización que se utilice en el proceso.

Existen para ciertas condiciones de operación dadas un intervalo de presiones entre las cuales no se afecta en forma apreciable el proceso de isomerización, sin embargo a valores mayores se produce una disminución en la actividad del catalizador, y valores por -

abajo del intervalo establecido tienden a incrementar las reacciones de desintegración.

En la tabla siguiente se muestran los resultados obtenidos en la isomerización de n-hexano con catalizador de $AlCl_3$ en un período de 16 h a $80^\circ C$ utilizando diferentes presiones de hidrógeno. Las presiones de hidrógeno se determinaron a $20^\circ C$.

INFLUENCIA DE LA PRESION DE HIDROGENO EN LA ISOMERIZACION CATALITICA DE N-HEXANO

PRESION DE H_2 en atm.	ISOMEROS DE HEXANO FORMADOS	REACCIONES DE DESINTEGRACION CANTIDAD DE HIDROCARBUROS LIGEROS.
25	15 a 17 %	35 a 38 %
45	44 a 46 %	5 a 9 %
60	16 a 18 %	0 %

Si analizamos la tabla anterior, podremos observar que la presión de hidrógeno es un factor importante para la obtención de una buena conversión y desintegración, en el caso anterior se podría elegir la presión de 45 atm. para operación, se sacrifica por ciento de desintegración por la obtención de un buen porcentaje de conversión.

c) (Tiempo de residencia.

El tiempo de residencia es el tiempo en segundos que está en contacto el producto con el catalizador para llevarse a cabo la reacción.)

En la siguiente tabla se muestran los resultados de diferen-

tes experiencias realizadas en la isomerización de n-pentano, manteniendo constantes la temperatura y presión, variando únicamente el tiempo de residencia.

INFLUENCIA DEL TIEMPO DE RESIDENCIA EN LA ISOMERIZACIÓN DE N-PENTANO

Temperatura °C	350	370
Presión atm	30	30
Tiempo de Residencia	74	36
Producto Líquido Total		
% en Peso		
C ₁ - C ₃	0.9	1.1
C ₄	3.8	3.6
C ₅ +	95.3	95.3
Composición de la Fracción C ₅		
% mol		
Isopentano	66.2	65.2
N-Pentano	33.8	34.8

De los resultados que se muestran en la tabla anterior se deduce que siempre que se mantengan las condiciones de operación de temperatura y presión constantes la conversión a isoparafinas es un tanto independiente del tiempo de residencia.

(d) Catalizador.

Se encontró que al calentar n-hexano y n-pentano en presen-

cia de cloruro de aluminio, éstos eran convertidos parcialmente en sus isómeros ramificados, un descubrimiento de importancia fue la aplicación del cloruro de hidrógeno como promotor en la reacción.

El cloruro de aluminio puro no tiene efecto alguno sobre el pentano ya que al ponerlos en contacto a la temperatura de ebullición del pentano en condiciones de reflujo por un tiempo de 24 h, no es posible determinar la presencia de isómeros ramificados. La adición de pequeñas cantidades de cloruro de hidrógeno o trazas de agua la cual libera HCl del cloruro de aluminio provoca la reacción.

El n-pentano se isomeriza a isopentano pero no produce neopentano en presencia de $AlCl_3$ y HCl. La ausencia de neopentano no es razonable ya que es el isómero favorecido en el equilibrio a las temperaturas utilizadas en la reacción. El mecanismo de la reacción de isomerización explica en forma razonable los hechos experimentales. Es pertinente aclarar que actualmente los catalizadores de isomerización a base de $AlCl_3$ han caído en desuso; sin embargo el conocimiento de la forma en que actúan ayudó a comprender el comportamiento de los catalizadores que actualmente se emplean.

La ventaja del catalizador tipo Friedel Crafts es su elevada actividad. Conversiones próximas al equilibrio para parafinas ligeras pueden ser alcanzadas a temperaturas desde la ambiental hasta unos $95^\circ C$, y por ende una gran ventaja puede tomarse de los altos rendimientos de las isoparafinas que pueden obtenerse a estas temperaturas.

Los principales problemas con estos catalizadores son debido a reactividad extrema de los haluros Friedel-Crafts que dan por resultado baja selectividad y autodestrucción del catalizador al reaccionar con la carga y el producto a menos que se tomen precauciones especiales en el pretratamiento de la carga, en el control de la operación y en el uso de inhibidores para reducir la cantidad de reacciones secundarias que pueden ocurrir. La naturaleza ácida de los haluros Friedel-Crafts puede también conducir a dificultades de operación debido a la corrosión de los recipientes de reacción y equipo accesorio. Otro aspecto de los catalizadores Friedel-Crafts es que el alcance de las reacciones no deseables aumenta marcadamente al cambiar la carga de butano, este tipo de catalizador ha tenido poco éxito en aplicaciones comerciales para isomerizar pentanos y hexanos.

Mecanismo de la isomerización de n-pentano.- Los catalizadores utilizados en la actualidad están formados por un componente que produce reacciones de hidrogenación-deshidrogenación y por un soporte ácido.

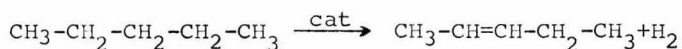
La reacción de isomerización que emplea este tipo de catalizador, según estudios realizados ocurre en tres etapas.

Adsorción de una molécula de n-parafina en la parte hidrogenación-deshidrogenación del catalizador seguida por la formación de n-olefina, desorción de la n-olefina, desorción de la n-olefina y su difusión hacia la parte ácida del catalizador, donde ocurre propiamente el rearrreglo de la estructura molecular, la cual convierte la

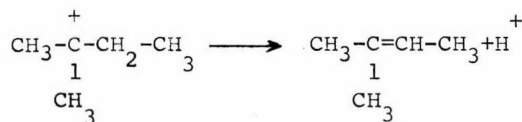
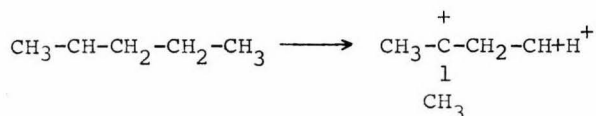
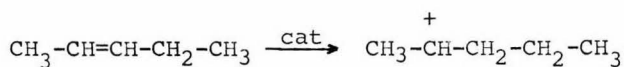
n-olefina en una iso-olefina y por último la desorción en la parte ácida del catalizador hacia el sitio de hidrogenación-deshidrogenación donde la molécula de iso-olefina se transforma en una isoparafina.

Este mecanismo puede ser representado en la siguiente forma:

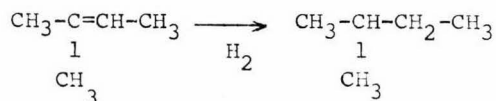
I.- Adsorción de una molécula de n-parafina en la parte hidrogenación-deshidrogenación del catalizador, para formar n-olefina:



II.- Desorción de la n-olefina y su difusión hacia la parte ácida del catalizador donde se lleva a cabo el rearrreglo de la estructura molecular, el cual convierte la n-olefina en una iso-olefina:

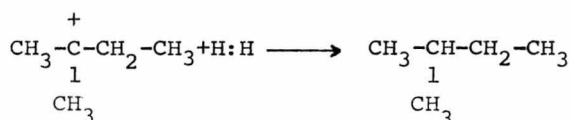


III.- Como ya se había mencionado, el último paso ocurre en la parte de hidrogenación-deshidrogenación del catalizador donde la molécula de iso-olefina se transforma en una iso-parafina:

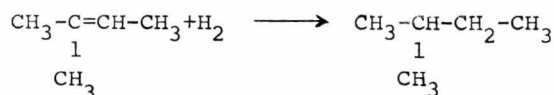
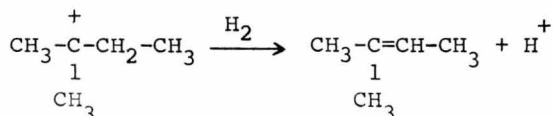


El ión carbonio después del rearrreglo molecular podría:

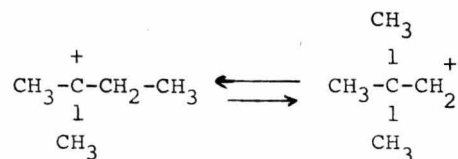
a) Abstraer un hidruro de la molécula de hidrógeno disociado en la superficie de metal del catalizador:



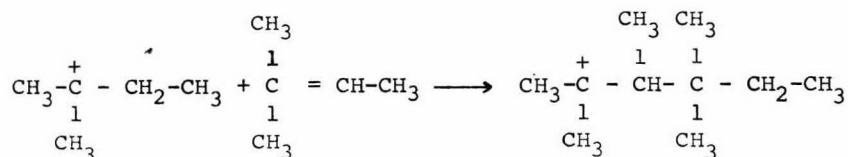
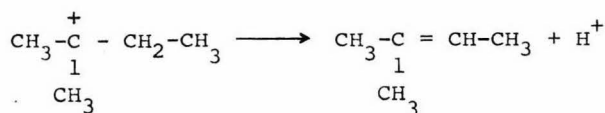
b) Eliminar un protón, y en consecuencia dar una iso-olefina, la cual por hidrogenación dá el producto deseado:



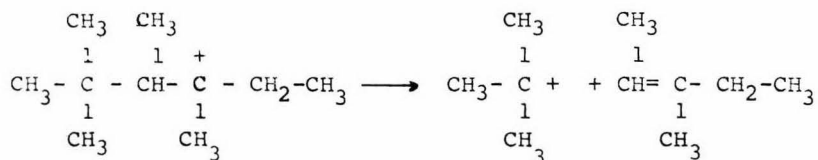
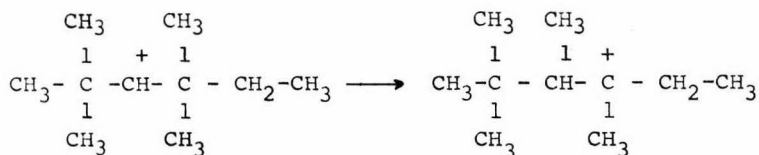
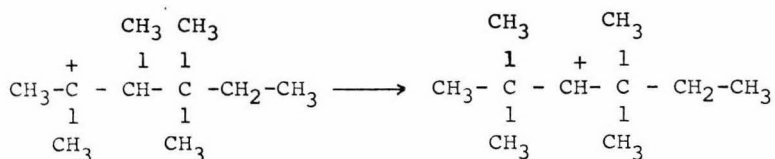
Ahora bien, podríamos pensar que en el paso donde se obtiene la iso-olefina o partir de un ión carbonio podría haber un rearrreglo molecular y obtener el ión carbonio neopentilo.



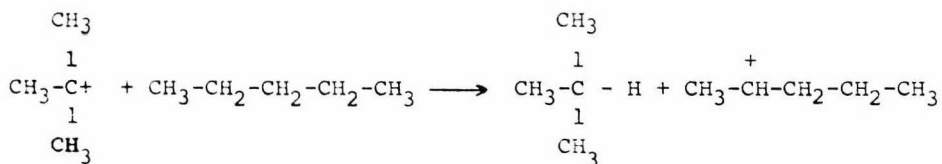
el cual iría en contra de nuestro mecanismo, pero sucede que el ión carbonio neopentilo es muy inestable, pensemos en la estereo-química del mismo, de tal manera que por lo general se isomeriza en forma irreversible para producir en ión carbonio.



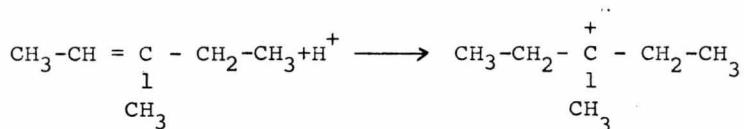
La isomeración y el rompimiento conducen a la formación de productos de desintegración.



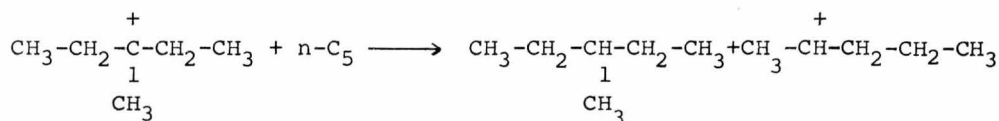
El ión carbonio terbutilo reacciona con nuestro reactivo para dar butano y otro ión carbonio.



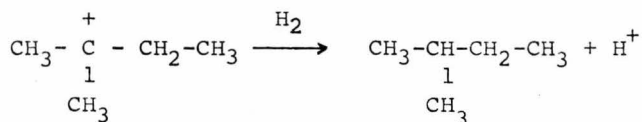
La iso-olefina puede abstraer un protón y formar un ión carbonio hexilo.



Este ión carbonio formado reacciona con n-pentano para formar 3 metilpentano.



Todo lo anterior podría dar lugar a una abundante producción de iones terpentilo, y por consiguiente a una desintegración, pero vamos a recordar que el hidrógeno a presión limita las reacciones de desintegración, de tal manera que el ión terpentilo reacciona con el hidrógeno para regenerar isopentano.



Los principales contaminantes para el catalizador de isomerización son el azufre y el agua. El efecto de la presencia de azufres de gran importancia en catalizadores que utilizan un metal noble. La magnitud del efecto depende principalmente de la cantidad de azufre presente y de la temperatura.

El envenenamiento permanente del catalizador se produce por la formación de los sulfuros del metal noble.

El envenenamiento temporal resulta de la adsorción de H_2S - por el metal noble, la interacción entre éste último y el azufre es usualmente un fenómeno con equilibrio en presencia de hidrógeno. Debido a que los sulfuros de metales nobles son menos estables a elevadas temperaturas, el efecto de envenenamientos por azufre guarda una proporción inversa con respecto a la temperatura. Con los catalizadores de isomeración se nota una mayor sensibilidad al azufre - que con los catalizadores de reformación, debido a la temperatura - relativamente baja a la cual se realizan los procesos de isomerización.

A continuación se muestran los efectos obtenidos en la isomerización de n-pentano utilizando un catalizador bifuncional que contenía un metal noble. Las concentraciones de azufre se hicieron variar de 0 a 3000 ppm. Se encontró que concentraciones de azufre hasta 10 ppm. no tenían efecto sobre el proceso catalítico. Se hizo -- también un estudio prolongado con n-pentano que contenía 6 ppm. de azufre y no se encontró efecto alguno en el comportamiento del catalizador después de 1000 horas de trabajo.

En la siguiente tabla se muestra la conversión de n-pentano a varias concentraciones de azufre, la cual se mantuvo en cada prueba hasta que ya no se observara ninguna variación en la actividad - del catalizador.

EFEECTO DEL AZUFRE EN LA ISOMERIZACION DE N-PENTANO.

<u>CONCENTRACION DE AZUFRE ppm.</u>	<u>ISOPENTANO EN LA FRACCION C₅ % EN MOL</u>
6	62.5
12	61.0
18	60.0
24	58.7
30	57.5
55	55.0
3000	27.0 **
0	62.5

** Conversión promedio durante un período de prueba de 16 h.

El azufre en concentraciones mayores de 10 ppm actúo como un veneno temporal. A concentración de 55 ppm. el rendimiento de isopentano se redujo de 62.5 a 55 %, mientras que a 3000 ppm, la conversión promedio durante un período de 16 h fué de 27 %. En cada caso el catalizador recuperó completamente su actividad al operar con la carga original que contenía 6 ppm.

Cuando se realizó la isomeración de n-pentano utilizando un catalizador bifuncional de Pt-alúmina la actividad de éste se redujo al 50 % de la original cuando el hidrógeno utilizado en el proceso no se sometió a un tratamiento de secado. Lo anterior demuestra en forma clara la acción nociva del agua sobre los centros ácidos del catalizador.

C A P I T U L O III

DESCRIPCION DEL EQUIPO

Este capítulo tiene por objeto hacer una descripción del equipo empleado en la construcción de la planta.

Para ello se tomará la dirección del flujo y conforme se encuentre el equipo se hará la descripción.

Bomba.- En la operación de esta planta piloto se emplea una bomba del tipo de desplazamiento positivo marca Milton Roy operada con un motor eléctrico cuya alimentación eléctrica es de 115 volts 50/60 ciclos, este tipo de bomba de un gasto de 32 a 140 ml/h conectada a una corriente de 50 ciclos y 40 a 140 ml/h conectada a 60 ciclos. La bomba está provista de un tornillo micrométrico el cual tiene la función de regular la carrera del pistón para variar el gasto volumétrico, de acuerdo a las necesidades de alimentación fijadas por el proceso. Esta bomba tiene la particularidad de estar provista de un pistón de vidrio de 3.17 mm de diámetro por 50.8 mm de longitud.

Este tipo de mini-bomba Milton-Roy tiene un sistema de válvulas check en el cabezal con el objeto de guardar la presión después de la descarga. Es de hacer mención que la mini-bomba también está protegida contra alguna basura que pudiera traer la carga de pentano mediante un filtro fabricado a base de porcelana.

Rotámetros.- Con el objeto de indicar el flujo de hidrocarburo, y de la corriente de hidrógeno se utilizan sendos rotáme--

tros marca Shutte and Koerting, los cuales están diseñados para soportar presiones del orden de los 70.0 kg/cm^2 (1000 lb). Dichos rotámetros usan un tubo cónico de vidrio Pyrex marca Fisher and Porter identificado con el número de tubo FP-3/32-P-5, con un flotador esférico fabricado a base de zafiro.

Como tenemos la necesidad de variar el gasto volumétrico de acuerdo a las necesidades de la corrida no tenemos un factor determinado para cada rotámetro si no que antes de marcar cualquier corrida hay que calibrar los rotámetros utilizando para ello un medidor de prueba húmeda, que mide con exactitud el volumen total de gases que pasan a través de él.

La calibración de los rotámetros es muy sencilla ya que sólo hay que tener un gráfico de la posición del flotador contra el volumen arrojado en cierto tiempo, dicho gráfico lo podemos observar en la figura III-1, en la cual se representa un ejemplo. En el gráfico podemos apreciar que si tenemos que controlar un gasto volumétrico de 50 ml/h , sólo tenemos que posicionar el flotador en la lectura correspondiente a 6.0.

CALIBRACION DE ROTAMETRO

DATOS:

FLUIDO: n-C₅

FLOTADOR: ZAFIRO

DIAM. FLOTADOR: 23.876 mm.

TEMPERATURA DE LOS GASES: 25 °C

PRESION: 10.0 Kg./Cm²

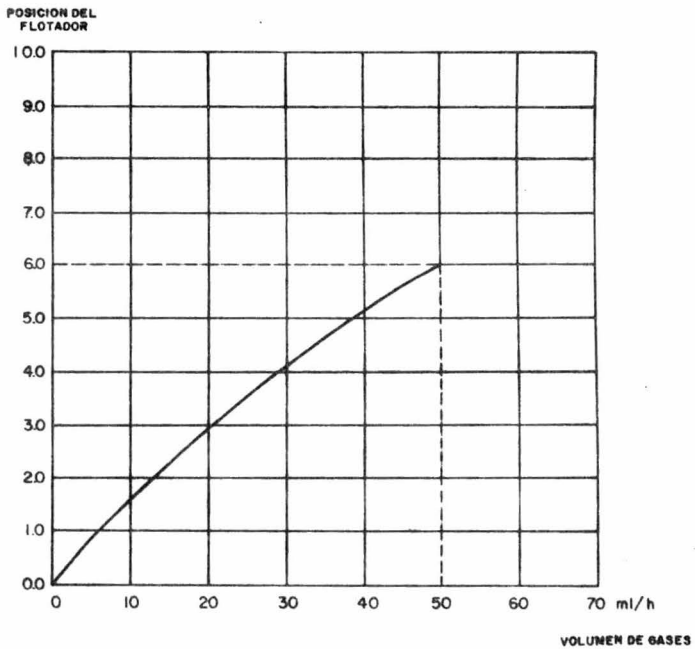


FIG. III - I

FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

TESIS PROFESIONAL

FERNANDO MORALES NAVARRO

Mezclador.- Es un recipiente cilíndrico de 5.08 mm de diámetro por 15.2 cm de longitud, se encuentra colocado inmediatamente antes de la entrada al reactor. Está provisto de mamparas las cuales se encuentran espaciadas 2.0 cm una de la otra y además colocadas en forma opuesta. Dicho mezclador tiene la función de provocar un aumento de la turbulencia e identificar el contacto entre las dos fases, antes de entrar éstas al precalentador. Recordaremos que necesitamos hidrógeno y n-pentano, los cuales forman las dos fases.

Reactor.- Para el proceso de isomerización se ha venido usando un reactor del tipo tubular de lecho fijo, de 19.0 mm de diámetro interior y 31.7 mm de diámetro exterior, con una longitud total de 80 cm. los cuales se encuentran distribuidos como se aprecia en la figura III-2. El material utilizado para la construcción de este reactor fué acero inoxidable tipo 316. Dicho reactor aloja a lo largo un termopozo de 6.35 mm de diámetro construido de una aleación de acero inoxidable tipo 304; este termopozo tiene la particularidad de tener soldado un núcleo metálico en forma de tornillo sin fin de aproximadamente 23.0 cm. de longitud, este tornillo sin fin tiene el objeto de dar un mayor tiempo al precalentamiento y al mismo tiempo reducir la longitud total del reactor.

El reactor tiene a su alrededor un sistema de aislamiento a base de ladrillo refractario construido de tal forma que cir--

cunvecina todo el perímetro del reactor; esto se logra, alojando el ladrillo refractario dentro de un gabinete metálico seccionado en dos partes las cuales se encuentran articuladas por unas bisagras.

El sistema de calentamiento se efectúa mediante cuatro bloques de resistencia eléctricas operadas como se ilustra en el corte transversal del reactor, es decir; los dos primeros bloques superiores se encuentran en paralelo conectadas a un intervalómetro (I) al cual se le alimenta corriente eléctrica por medio de un reóstato variable (R-I); no siendo otra cosa más que un control "on-off" el cual tiene su elemento primario en el termopar Tc-1. El tercer bloque, donde se encuentra el lecho catalítico, se encuentra conectado a un controlador de temperatura (L & N) el cual tiene su elemento primario en el termopar Tc-2. El cuarto bloque se encuentra conectado a otro reóstato variable (R-2) y tiene la función de conservar la temperatura producto de la reacción y de los otros bloques de resistencias, más bien se tiene con el único objeto de proveer un movimiento en el lecho catalítico.

Cabe hacer notar que los termopares localizados a lo largo del reactor se encuentran en sendos termopozos soldados a la pared del reactor.

Con la letra C se localiza la entrada de carga al reactor y con la letra E se localiza la salida de efluente.

CORTE TRANSVERSAL DEL REACTOR R 01

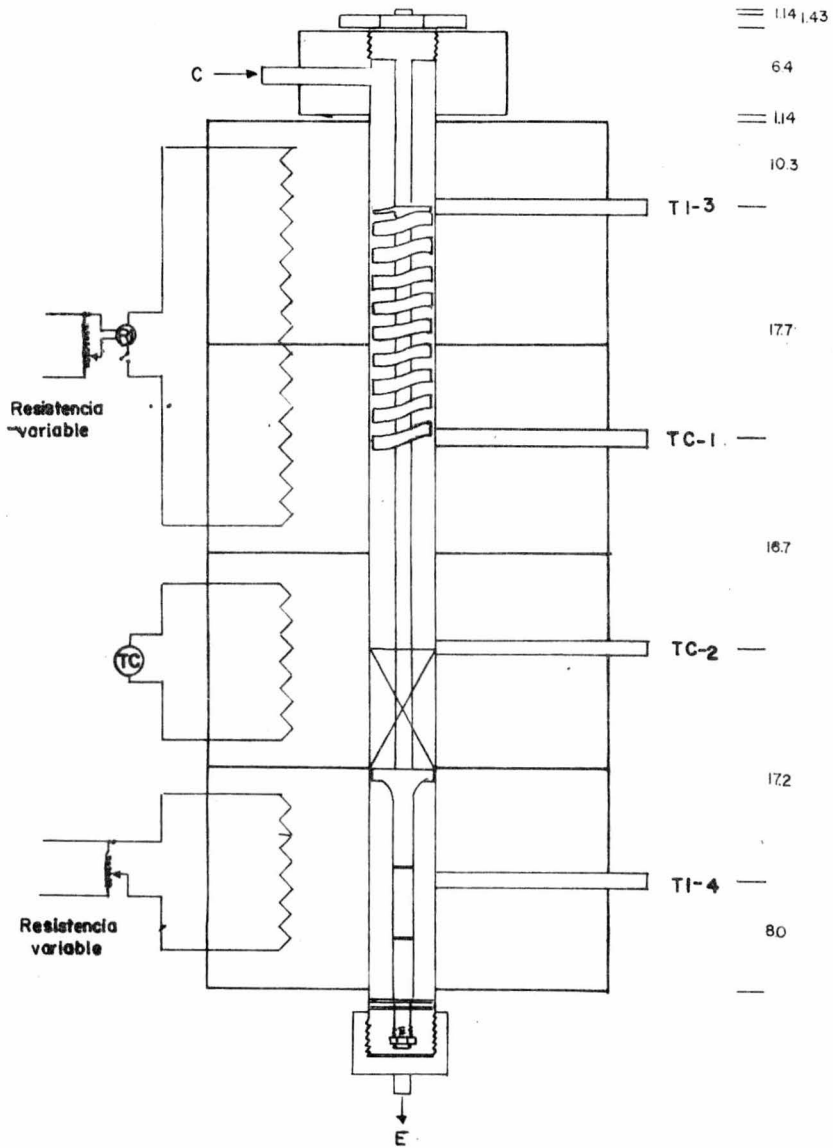


FIG. III-2

Fig A

Instrumentación.- Los sistemas de control Automático forman parte integral de las Plantas de Proceso para el Control de sus múltiples variables. Estos sistemas son tan útiles a las plantas, como el Sistema Nervioso Central y sus ramificaciones es el organismo humano, para el control de todas sus funciones.

En las plantas industriales en una sala o centro de control están los cerebros o controladores que actúan correctivamente, a partir de la información que les transmiten por redes de ductos neumáticos o eléctricos, los detectores de las presiones, flujos, temperaturas, niveles y de otras variables que intervienen en el proceso.

De esta manera, el Instituto Mexicano del Petróleo ha incorporado, en la División de Ingeniería de Investigación y Desarrollo en su Departamento de Plantas Piloto, el Control Automático con el objeto de sentir y medir los cambios de las variables, efectuando correcciones en forma continua a fin de mantener las condiciones de operación establecidas, aunque nunca podrá suplir el razonamiento humano cuando se presenten nuevas condiciones.

Así pues en esta planta piloto se cuenta con un controlador indicador de presión marca Foxboro modelo 43-A. Este tipo de modelo opera bajo el principio de balance de movimiento; es un dispositivo neumático que recibe el valor de la variable, lo compara con el valor deseado (posicionador) y actúa para corregir la desviación de la variable enviando una señal neumática al

elemento final de control (válvula).>

En el argot de Plantas Piloto se ha dado en llamar a este controlador de presión "separador de alta", ya que se cuenta con otro controlador de presión del mismo tipo al cual se le llama "separador de baja".

El objetivo es el siguiente: como hay necesidad de hacer un muestreo lógicamente no lo podríamos hacer directamente de el primer controlador ya que en éste tenemos una presión alrededor de 10.0 kg/cm^2 y por ende una mayor cantidad de condensados debido a la presión. En cambio en el segundo controlador de presión se mantiene una presión del orden de 7.0 kg/cm^2

La operación de el controlador de presión se puede esquematizar como se ilustra en la figura III-3.

Se cuenta también con un controlador indicador de temperatura marca Leeds & Northrop del tipo potenciómetro electrónico. Se puede hacer una analogía de la operación de este controlador con la operación de el controlador de presión, es decir, también recibe el valor de la variable por medio de el elemento primario que en este caso es un termopar de hierro-constantán éste transmite el valor en forma de milivoltaje hacia un convertidor el cual transforma la señal de milivoltaje a miliamperaje en esta forma llega hasta el controlador el cual compara y corrige el valor deseado y corrige la desviación de la variable mandando una señal eléctrica amplificada a el elemento final de control que -

en este caso es la resistencia.

Podemos también esquematizar la operación del controlador de temperatura como se observa en la figura III-4

OPERACION ESQUEMATIZADA DEL CONTROLADOR
INDICADOR DE PRESION

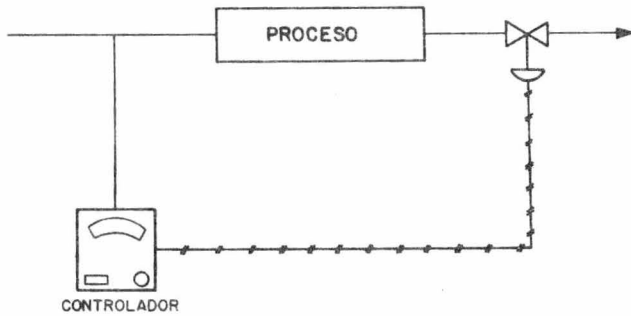


FIG. III-3

201
Fig

FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M

TESIS PROFESIONAL

FERNANDO MORALES NAVARRO

OPERACION ESQUEMATIZADA DEL CONTROLADOR
INDICADOR DE TEMPERATURA

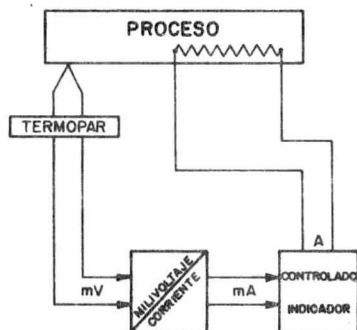


FIG. III-4

2.2
1.9

FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

TESIS PROFESIONAL

FERNANDO MORALES NAVARRO

Debido a que en el primer controlador indicador de presión se forma nivel de efluente el cual tenemos que controlar -- tenemos en el recipiente que llamamos "separador de alta" un -- controlador de nivel.

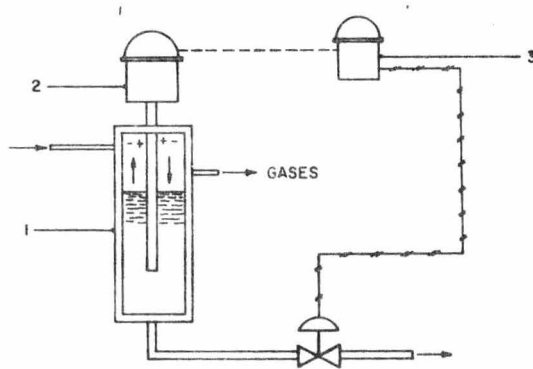
Generalmente el control de nivel en plantas industriales se efectúa mediante el principio de pérdida de peso de un cilindro flotador o desplazador al subir el nivel del líquido en la cámara que lo contiene.

Como en nuestra planta piloto tenemos un volumen por controlar muy pequeño por consecuencia la capacitancia es menor y de acuerdo a los cánones de instrumentación que dicen: la capacitancia varía directamente proporcional a la facilidad de controlar. Nuestro control de nivel requiere de un instrumento más fino.

De tal manera que nuestro ^{yo} controlador de nivel está basado en la diferencia de potencial producto de un electrodo que hace las veces de flotador, y la pared del recipiente; este -- cambio en diferencia de potencial es enviado a un convertidor -- el cual convierte la señal de milivoltaje a miliamperaje, de éste la señal viaja a otro convertidor para transformar la señal de miliamperaje a neumática esta señal neumática llega a el elemento final de control que es una válvula.

En la figura III-5 se esquematiza la operación de este -- controlador de nivel.

OPERACION ESQUEMATIZADA DEL CONTROLADOR DE NIVEL



- 1- ELECTRODO
- 2- CONVERTIDOR
- 3- CONVERTIDOR

FIG. III-5

FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

TESIS PROFESIONAL

FERNANDO MORALES NAVARRO

(Medidor de gas de prueba húmeda.- Estos aparatos están diseñados para la medición precisa de los volúmenes de gas.) Es un recipiente cilíndrico que tiene un eje llamado rotor el cual balancea cuatro recipientes que tiene forma de cuadrante. Para la operación de este tipo de medidores es necesario tener un nivel de agua el cual tiene que quedar rasando una aguja que viene colocada dentro de un tubo de vidrio, a este tubo de vidrio viene instalado un manómetro en "U" con el objeto de poder hacer una lectura de la presión en pulgadas de agua, este dato se necesita para hacer una correlación y obtener el volumen del gas seco.

Una vez obtenido el nivel, el gas entra a el espacio de aire por encima del nivel de agua. Debido a la presión ejercida por el gas, el agua es forzada a salir de un cuadrante, el agua descargada de esta manera imparte una acción de yet, la combinación de estas acciones causa un movimiento a el rotor éste lo transmite a unos engranajes que forman el reloj indicador.

El hecho de que el volumen total de gas se mide empleando un volumen de agua podría dar lugar a pensar que tenemos un volumen de gas húmedo motivo por el cual es necesario efectuar una correlación con el fin de obtener un factor que nos dé un volumen seco. Para esto hay necesidad de considerar las siguientes leyes de los gases:

$$PV = nRT \quad \text{Ley General del Estado Gaseoso}$$

$$V = KT \quad \text{Ley de Charles}$$

$$PV = K \quad \text{Ley de Boyle}$$

Para nuestro caso usaremos la siguiente nomenclatura.

s = T y P normales

m = La condición del Medidor

n = Número de moles

R = Constante de los gases

Ts= 32°F = 460 + 32 = 492°R

Ps= 29.92 in Hg

Vs= Volumen de gas seco a 32 ° F y 29.92 in Hg

Vm= Lectura del medidor

Tm= Temperatura del medidor

Pm= Presión barométrica + Presión manométrica -
Presión de vapor del líquido del medidor.

$$\frac{PsVs}{PmVm} = \frac{nRTs}{nRTm}$$

$$\frac{PsVs}{PmVm} = \frac{Ts}{Tm}$$

$$Vs = \left(\frac{Ts}{Tm} \right) \left(\frac{Pm}{Ps} \right) Vm$$

Haremos un ejemplo de el tipo de correlación que debemos --
emplear con este tipo de medidor. Supongamos que tenemos un gas me-
dido a 32.0°C con una lectura manométrica de 0.5 inH₂O, la presión
barométrica es de 585.00 mmHg.

$$0.5 \text{ inH}_2\text{O} \times 2.46 \times 10^{-3} \frac{\text{atm}}{\text{inH}_2\text{O}} \times \frac{760 \text{ mmHg}}{\text{atm}} = 0.93 \text{ mmHg}$$

$$\text{Presión de vapor de H}_2\text{O a } 32.0 \text{ }^\circ\text{C} = 36.0 \text{ mmHg}$$

$$V_s = \frac{273.0}{273 + 32} \frac{585.0 + 0.93 - 36}{760} V_m$$

$$V_s = (0.645) V_m$$

En la figura III-6 se ilustra un medidor de gas de prueba húmeda.

MEDIDOR DE GAS DE PRUEBA HUMEDA

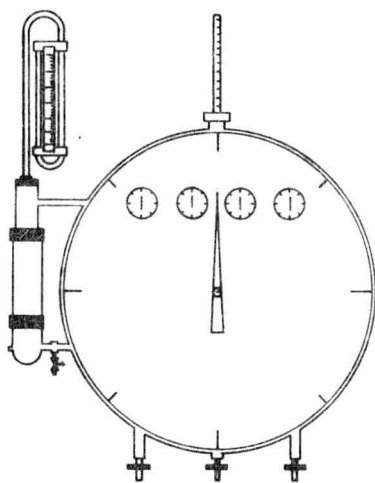


FIG. III- 6

24

FACULTAD DE QUIMICA U. N. A. M.

TESIS PROFESIONAL

FERNANDO MORALES NAVARRO

[Acumulador de gas.- Con el objeto de tener un volumen de gas representativo se usa el acumulador de gas, que es un recipiente cilíndrico, fabricado de acero tipo 3010, que puede dar albergue a 60 litros de gas. Como generalmente se muestran 12 horas, el Ingeniero de turno tiene la obligación de obtener 5 litros cada hora, después de tomar la muestra gaseosa se desaloja el volumen de gas remanente al múltiple de desfogue.

Este acumulador está provisto de un sistema de poleas y pesas que hacen balancear un flotador que se encuentra sumergido en un líquido inerte (etilen-glicol).

En la base inferior de el recipiente se encuentra una guía para el flotador. En la figura III-7 se podrá apreciar mejor el acumulador de gas.

ESQUEMA DEL ACUMULADOR DE GAS

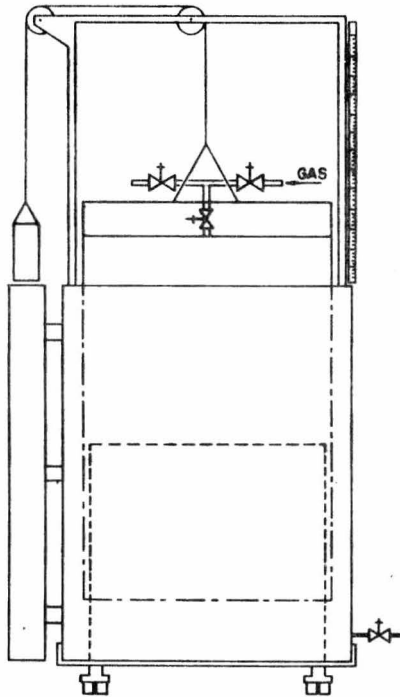


FIG. III-7

2-5

FACULTAD DE QUIMICA U. N. A. M.

TESIS PROFESIONAL

FERNANDO MORALES NAVARRO

C A P I T U L O IV

OPERACION DE LA PLANTA

2

Principales funciones de la Planta Piloto.

1.- Determinar si un proceso es factible desde el punto de vista de su rendimiento en productos principales.

2.- Establecer las condiciones de operación apropiadas.

3.- Establecer el orden de magnitud de los costos de fábrica por servicios, depreciaciones del equipo, atenciones de la mano de obra, riesgos por explosión, riesgos por incendio, equipo de seguridad industrial, riesgos personales.

4.- Obtener información para realizar los cálculos de aumento de escala.

5.- Pruebas de los efectos de la erosión y la corrosión y ensayos para la elección de materiales de construcción.

6.- Determinar la conveniencia de las primeras materias primas comercialmente disponibles.

7.- Estudiar los efectos de las impurezas vestigiales en las materias primas y la formación de productos secundarios particularmente si hay retorno de materiales al ciclo.

8.- Aportamiento de datos de ingeniería, como el incremento o decremento de presión, temperatura, etc., para delimitar las bases de diseño.

9.- Detectar y eliminar las dificultades y mejorar el funcio

namiento de las instalaciones actuales.

10.- Fabricar productos que pueden ser utilizados en pruebas de campo, en nuevas investigaciones y para suministrar al departamento de ventas materiales para muestras.

El medio más efectivo para hacer la transición a escala completa es la correlación matemática de las variables fundamentales a que se refieren los datos de la planta piloto. Si esas relaciones se obtienen en forma apropiada, suele ser posible calcular la planta Industrial con exactitud casi igual a la que resultaría del consumo de los datos propios del funcionamiento en gran escala.

Para facilitar la apreciación del capítulo se presenta el diagrama de flujo de proceso e instrumentos de la planta piloto.

Planta puesta en operación normal.-

Carga del catalizador.- Se le llama a la operación que tiene por objeto colocar el catalizador en la parte interior del reactor. Para ello hay necesidad de desmontar el termopozo interior del reactor que tiene la espiral, efectuar una limpieza a fondo del reactor con nafta limpia, determinar la altura del lecho catalítico (posteriormente se indicará el método), una vez que se tiene lo anterior, se deposita el catalizar teniendo el debido cuidado de que la base del lecho catalítico haya llegado a su lugar ya que de otra manera obtendremos una altura diferente a la calculada. Hay ocasiones en las cuales el catalizador llega a ocupar espacio de la espiral debido a que se tiene un movimiento en el lecho catalítico pro-

duciendo una altura en el mismo, es entonces cuando se presenta una tarea difícil ya que hay el peligro de pulverizar el catalizador al introducir el espiral sin el cuidado necesario, esto se soluciona - proporcionando leves golpes al termopozo y haciéndolo girar de manera que se acomoden las partículas del catalizador en los espacios - de el espiral. La operación de carga del catalizador se hace desconectando la línea que se indica en el diagrama como corriente 2.

Localización de posibles fugas.- Esta es una operación que - se debe de realizar en forma escrupulosa, ya que no son permisibles. Por esto necesitamos primero efectuar un barrido de el aire que se queda entrampado en las líneas, como se maneja hidrocarburos e hidrógeno hay la posibilidad de que se forme una mezcla explosiva si no se efectúa el barrido. El barrido se proporciona con nitrógeno - (que es inerte) corriéndolo en todas las líneas por espacio de unos 15 minutos, ya que se tiene la seguridad de haber eliminado el aire, se bloquea el sistema y se represiona hasta 10.0 kg/cm², se observa si hay caída de la presión, si hay deperusización en el sistema -- hay que localizar la fuga y corregirla.

SALCHICHAS ALIM.
A01 A02

ROTAMETROS
n C5 H2

REACTOR
R01

CONDENSADOR
C01

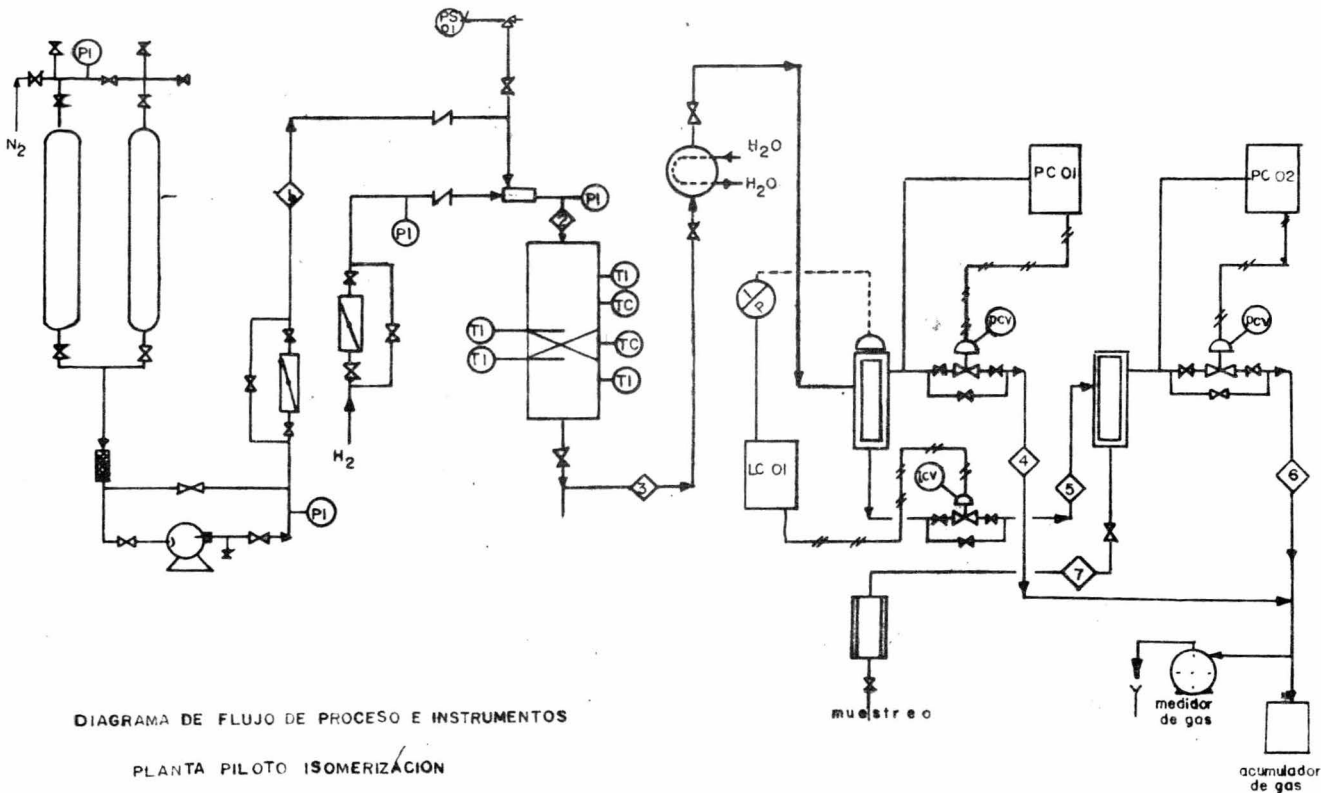


DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO E INSTRUMENTOS

PLANTA PILOTO ISOMERIZACIÓN

Obtención de la presión de operación con hidrógeno.- Con el sistema presionado se comienza a circular hidrógeno en forma lenta hasta obtener la presión fijada por el programa. Cabe hacer notar que el hidrógeno se obtiene de una serie de cilindros conectados a un múltiple que alimenta a todas las plantas.

Obtención de la temperatura de operación.- Para la obtención de esta temperatura hay que tener en cuenta que es una variable difícil de controlar debido a la inercia térmica que existe en todos los procesos térmicos, además de que la capacitancia del reactor es relativamente pequeña. No olvidando tampoco que la reacción es exotérmica. Hay que tener en cuenta también, que el emperaje que se le proporciona a cada resistencia es diferente, es por todo lo anterior que el aumento de temperatura debe ser en forma completamente gradual.

Alimentación de carga.- Una vez que se tiene la presión y la temperatura completamente estabilizadas, hacemos uso de la minibomba (MBOI), para alimentar $n-C_5$ al reactor. Hay que bloquear la línea de descarga para incrementar la presión hasta un valor por encima de la presión de operación, posteriormente se abre la válvula de bloqueo lentamente para igualar presiones. Cuando se tiene el problema de cavitación de la bomba debido a que muy posiblemente en alguna parte de la línea se encuentra ocluida una burbuja de gas; para expulsar la burbuja contamos con un cilindro de nitrógeno, con este se proporciona una presión a las salchicas AOI y AO2 de unos -

4 a 5 kg/cm² esta presión la podemos comunicar por medio de una válvula directa (by-pass), se purga un poco la línea y se repite la operación, no sin antes alinear válvulas y desfogar la presión de nitrógeno. Cuando se tiene estabilizada la alimentación y observamos que tenemos efluente, se afora tiempo de operación, medidor de gas, acumulador de gas y el recipiente para la toma de muestra líquida, a cero. Es hasta este momento que podemos decir que hemos tenido una puesta en operación normal.

Parada normal de la planta.- Esta operación se efectúa cuando se quiere cambiar de tipo de catalizador, porque se ha llegado a óptimos resultados ó por que por más que se varíen las condiciones de operación no se obtienen buenos resultados. Hay ocasiones en que la planta necesita una reparación y hay necesidad de parar la planta, o por ejemplo falta de corriente eléctrica, ó de hidrógeno, en forma premeditada.

Para poner fuera de operación a la planta se comienza a decrementar la temperatura hasta tener una temperatura máxima de 30°C, se corta alimentación de n-C₅, se bloquea alimentación de la corriente de hidrógeno. Posteriormente se elimina el hidrocarburo raramente con una corriente de nitrógeno, dejándose presionado el sistema con nitrógeno a 5 kg/cm².

Situaciones de emergencia.- En esta situación hay ocasiones en las que se llega a el paro completo o solamente a situaciones alarmantes. Falta de corriente en forma imprevista, cuando se pre-

senta esta situación hay que proteger los aparatos eléctricos desconnectándolos de inmediato, hasta que entre en operación la planta -- eléctrica propia de la Institución. Generalmente esta situación persiste por minutos y debido a el relevo de nuestra planta eléctrica-- no hay serias alteraciones en el proceso. En ocasiones excepciona-- les no entra en operación nuestra planta eléctrica y la falta de corriente persiste; hay que bajar las corrientes de hidrógeno y n-C₅ o tomar la desición de hacer un paro completo.

Falta de hidrógeno.- Este tipo de situación es muy remota, - ya que el hidrógeno es vital en la planta, pero hay que prever este suceso, para ello hay que bajar la temperatura y proporcionar una - corriente exterior de aire a el reactor.

Falta de aire a instrumentos.- Este tipo de situación se pueude clasificar como alarmante, ya que si no operan los controles por falta de suministro de aire, tenemos en cada punto de control un pauso directo para controlar manualmente.

Variaciones en la presión de operación.- Sucede en plena opeuración que tenemos variación en la presión de operación que puede - ser ocasionada por desajuste de los mecanismos de control; suciedad o humedad en el aire de instrumentos que provoca una defectuosa opeuración de los controles.

Hay que tratar de ajustar el control para evitar las varia-- ciones, y purgar el aire de instrumentos para eliminar la suciedad.

Variaciones en la temperatura de operación.- Se puede presenutar también esta situación ocasionada por desajuste del controlador,

falso contacto en los termopares, variación de la presión o fuertes alteraciones climatológicas. Cuando varía la temperatura hay que hacer una minuciosa revisión de el circuito eléctrico en general haciendo uso de el ampérmetro de gancho para ver si la corriente eléctrica le llega a las resistencias o no, para ver también que la cantidad de amperes es constante y estable. Hay que asegurarse que la resistencia eléctrica no se ha abierto.

También se hace uso de un potenciómetro portátil tipo "J" para verificar que las indicaciones de los termopares son correctas. En estas ocasiones se cuenta con el auxilio del departamento eléctrico si es que la anomalía se presenta en hora hábil de otra manera hay que tratar de superarla hasta donde sea posible.

Podría, como hecho remoto, presentarse el caso de una falsa indicación de la temperatura ocasionada por una defectuosa colocación de los termopares TI-1 y TI-2 que determinan las temperaturas que existen en la parte superior e inferior, respectivamente, de el lecho catalítico del reactor. Es por esto que el Ingeniero de Operación, como parte de la operación de la planta, debe determinar las dimensiones a las cuales se colocan dichos termopares, basándose en ciertos datos que se proporcionan con el programa a desarrollar:

Obtención de la longitud de los termopares Tc-1, Tc-2.

DATOS:

Relación H ₂ /H.C.	mól/mol
L.H.S.V.	h ⁻¹
Volumen catalizador	ml
Diámetro int.	cm
Diámetro Ext.	cm

Fórmulas

$$\text{L.H.S.V.} = \frac{\text{ml/h n-C}_5}{\text{ml Catalizador}}$$

$$\text{Volúmen cilíndrico} = \pi r^2 h$$

$$\therefore h = \frac{V}{\pi r^2}$$

El L.H.S.V. (Liquid Hour Space Velocity) es lo que se conoce como espacio velocidad, definido como el gasto volumétrico de gas ó líquido pasando a través de un volúmen dado de espacio catalítico, en unidades de h^{-1} . También se le conoce como la inversa de el tiempo de residencia de ahí que sus unidades resulten en h^{-1} .

Dado que el espacio velocidad se proporciona como dato al igual que el volúmen de el catalizador esta relación se emplea para obtener la cantidad de $n-C_5$ necesaria para el proceso.

$$\text{L.H.S.V.} = \frac{X \text{ ml/h } n-C_5}{B \text{ ml cat}} = A h^{-1}$$

$$\therefore \quad \therefore \quad X = A \cdot B \cdot (h^{-1} \cdot \text{ml}) = \frac{\text{ml}}{h}$$

Ejemplo.-

$$\text{L.H.S.V.} = 1.00 \text{ h}^{-1}$$

$$\text{vol.cat.} = 100 \text{ ml}$$

$$\therefore \quad \text{gasto volumétrico de } n-C_5 = 100 \text{ ml/h}$$

Una vez que obtenemos este dato, utilizamos nuestra carta de calibración de el rotámetro de pentano normal para que de esta manera conozcamos la posición de el flotador en el mismo y podamos controlar el gasto volumétrico de pentano.

C A P I T U L O V

CONTROL QUIMICO DE EL PROCESO Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

En todo tipo de proceso, debe existir como factor vital, un laboratorio donde se lleve a cabo: (a) control de manufactura, incluyendo materiales raros, control de proceso y producto final; -- (b) mejoramiento de procesos existentes o productos; (c) desarro-- llo de nuevos procesos o productos; (d) trabajos fundamentales.

Para nuestro caso el laboratorio desempeña el primer caso;-- es aquí de donde se obtienen los reportes analíticos de las deter-- minaciones o análisis que se crean pertinentes practicar ya sea a-- la carga o al producto.

En nuestro proceso de isomerización de pentano normal se -- programa el muestreo que se tomará.

<u>MUESTRA</u>	<u>DETERMINACION</u>	<u>METODO</u>	<u>LABORATORIO</u>
Carga n-C ₅	Análisis Cromatográfico		Cromatografía Gases
Carga n-C ₅	P.esp.20/4°C	ASTM-D-941-55	Del Petróleo
Carga n-C ₅	Trazas azufre	UOP-357-59	Del Petróleo
Producto Líq.	P.esp.20/4°C	ASTM-D-941-55	Del Petróleo
Producto Líq.	Análisis Cromatográfico		Cromatografía Gases
Producto gas	Análisis Cromatográfico		Cromatografía Gases

La muestra de carga se toma por duplicado, una muestra se -- toma del tambor de carga y otra se toma de la descarga de la bomba

con el objeto de ver si no ha sido contaminada la carga.

La muestra de producto líquido se toma inmediatamente después de tener estabilizadas las condiciones de operación y de tener efectuada una purga al tomador de muestra; momento en el cual se comienza a contar las horas de operación. Posteriormente se toma muestra de producto líquido a una, tres y seis horas de operación continuando con el muestreo cada 6 horas durante 3 días al cabo de los cuales se tomará muestra líquida cada 12 horas de operación.

La muestra de producto gaseoso, se toma de el acumulador de gas, al mismo tiempo que se toma la muestra de producto líquido.

Resultados experimentales.-

A continuación se presentan los resultados obtenidos en una corrida usando un catalizador bifuncional soportado en alúmina. Se podrá observar que se ha variado la temperatura de operación con el objeto de llegar a una conversión y una desintegración óptimas.

Como puede observarse en la table V-1 a una temperatura de operación de 350°C obtenemos una conversión muy buena, cercana a la concentración existente en el equilibrio de reacción pero se puede observar también que tenemos una desintegración alta. Esto quiere decir que estamos desperdiciando carga de $n-C_5$.

Otra observación que se puede mencionar es el hecho de tener una selectividad del catalizador baja. El criterio en el cual nos basamos para obtener una temperatura de operación óptima es aquel que nos marca que en los resultados debemos tener una baja desinte-

gración aunado a una conversión 10% por abajo de el valor de la --
concentración en el equilibrio.

De esta manera podemos determinar que nuestra temperatura -
óptima de operación es a 340°C. En otro caso, podemos obtener una-
desintegración a un valor pequeño pero en este caso podemos decir-
que desperdiciamos efluente.

TABLA V-1 RESULTADOS EXPERIMENTALES

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
T Operación	°C	350	345	345	345	345	340	340	330	330	330	330
C ₁ -C ₄	% mol	12.14	12.18	10.80	11.30	9.64	8.50	8.10	5.56	5.61	4.34	3.48
i-C ₅	% mol	62.59	58.99	60.90	59.67	60.38	60.18	58.20	49.36	52.30	50.75	45.41
n-C ₅	% mol	23.83	27.70	27.70	28.23	29.30	31.18	33.20	44.35	41.00	44.40	50.45
C ₆ +	% mol	1.39	1.05	0.83	0.78	0.59	0.14	0.35	0.71	0.98	0.40	0.62
Conc. en el Equilibrio.	% mol	77.0	77.0	77.0	77.0	77.0	77.0	77.0	77.0	77.0	77.0	77.0
Conversión	% mol	76.17	72.2	72.8	71.7	70.7	68.8	66.70	55.65	59.0	55.50	49.55
Selectividad	% mol	82.17	81.6	83.7	83.1	85.4	87.4	87.20	88.69	88.71	91.30	91.64
Desintegración	% mol	12.14	12.18	10.80	11.30	9.64	8.50	8.10	5.56	5.61	4.34	3.48

Nota: Por razones obvias se han alterado los valores de la temperatura.-

C A P I T U L O VI

CALCULOS

Cálculo de el Balance de Materia.- Un balance de materia de un proceso industrial es una contabilidad exacta de todos los materiales que entran, salen, se acumulan o se agotan en el curso de un intervalo de tiempo de operación dado. Un balance de materia es de este modo una expresión de la Ley de la Conservación de la Masa teniendo en cuenta aquellos términos. Así pues en nuestro caso es también imprescindible el cálculo de el balance de materia.

A continuación se desarrollará el cálculo de el balance de materia, para una muestra representativa correspondiente a 16 h de operación.

Datos necesarios para el balance de materia.-

1.- Gramos de carga alimentador en 16 h de operación.

Como tenemos el gasto volumétrico y además conocemos la densidad del n-C₅ a 20/4°C

$$143.2 \frac{\text{ml}}{\text{h}} \times 16.0 \text{ h} \times 62.7 \frac{\text{g}}{\text{ml}} = \frac{898.8}{\text{g}} \text{ n-C}_5$$

2.- Gramos de Hidrógeno alimentado.

$$\begin{aligned} \text{gH}_2 &= \text{P.M. H}_2 \times \text{No. moles H}_2 \times 16.00 \text{ h} \\ &= 2.016 \text{ g/mol} \times 5.25 \text{ mol} \times 16.0 \text{ h} \\ &= \underline{169.34 \text{ g H}_2} \end{aligned}$$

El número de moles de hidrógeno se obtiene a partir de un -

dato de operación llamado relación hidrógeno hidrocarburo.

Para nuestro caso $H_2/H.C. = 6.0 \text{ mol/mol}$.

Como tenemos los gramos de carga se obtiene el número de moles y por sustitución obtenemos el número de moles de hidrógeno.

3.- Reporte del Laboratorio de Cromatografía de Gases.

Características de la carga.

	% mol	P.M. $\frac{g}{mol}$
i C ₅	0.37	72
n C ₅	98.58	72
n C ₆	1.05	86

4.- Reporte de el Laboratorio de Cromatografía de Gases.

Características de la muestra gaseosa.

	% mol	P.M. $\frac{g}{mol}$
H ₂	97.45	2.016
CH ₄	0.11	16.0
C ₂	0.08	30.0
C ₃	0.11	44.0
i C ₄	0.07	58.0
n C ₄	0.03	58.0
i C ₅	0.97	72.0
n C ₅	1.18	72.0

5.- Lectura de gases.

Lectura efectuada en el medidor de gases.

Lectura = 2794.11 l

6.- Reporte Laboratorio Cromatografía de Gases

Características de la muestra líquida.

	% mol	$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
C ₃	0.19	44
i C ₄	0.49	58
n C ₄	0.31	58
i C ₅	32.76	72
n C ₅	66.20	72
n C ₆	1.05	86

7.- Reporte Laboratorio de el Petróleo.

Peso específico a 20/4 °C del efluente

P.esp. = 0.626

8.- Gramos totales efluente recuperado.

Peso = 914.34 g

Una vez que se tienen todos los datos anteriores se efectúan las operaciones necesarias.

gramos de carga alimentada = 898.8 g

Con el reporte del Laboratorio, se obtendrán los gramos totales de la carga.

i-C₅ en carga : 0.37 % mol

n-C₅ en carga : 98.58 % mol

N-C₆ en carga : 1.05 % mol

$$(0.0037 \text{ g-mol}) \left(72 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) = 0.26 \text{ g}$$

$$(0.98.58 \text{ g.mol}) \left(72 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) = 70.94 \text{ g}$$

$$(0.01.05 \text{ g.mol}) \left(86 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) = \underline{0.90 \text{ g}}$$

Total 72.10

Obtención de el porciento en peso.

i-C₅ = 0.36 % peso

n-C₅ = 98.36 % peso

n-C₆ = 1.26 % peso

$$iC_5 \quad (0.36) \quad (898.8) = 3.32 \text{ g}$$

$$nC_5 \quad (98.36) \quad (898.8) = 886.00 \text{ g}$$

$$nC_6 \quad (1.26) \quad (898.8) = \underline{9.43 \text{ g}}$$

Total 898.75

De esta manera hemos verificado el resultado de el reporte - de el Laboratorio de Cromatografía. Esto no quiere decir que hubiere desconfianza en el reporte, simplemente es una verificación de - formulismo.

Suma de reactivos.

S.R. = g carga + g hidrógeno

$$= 898.8 + 169.34$$

$$= 1068.15 \text{ g}$$

898.8 g representa el 84.14 %

169.34 g representa el 15.86 %

A continuación se harán las operaciones necesarias para obtener los gramos totales de el producto tanto en forma de gases como en forma líquida.

P R O D U C T O S

Volumen gaseoso.-

H ₂	en gases	97.45	% mol	
CH ₄	" "	0.11	"	
C ₂	" "	0.08	"	
C ₃	" "	0.11	"	
iC ₄	" "	0.07	"	
nC ₄	" "	0.03	"	
iC ₅	" "	0.97	"	
nC ₅	" "	1.18	"	
(0.97.45 mol)		(2.016 $\frac{g}{mol}$)	=	1.96 g
(0.011 mol)		(16.0 $\frac{g}{mol}$)	=	0.017 g
(0.0008 mol)		(30.0 $\frac{g}{mol}$)	=	0.024 g
(0.0011 mol)		(44.0 $\frac{g}{mol}$)	=	0.048 g
(0.0007 mol)		(58.0 $\frac{g}{mol}$)	=	0.040 g
(0.0003 mol)		(58.0 $\frac{g}{mol}$)	=	0.017 g
(0.0097 mol)		(72.0 $\frac{g}{mol}$)	=	0.698 g
(0.0118 mol)		(72.0 $\frac{g}{mol}$)	=	<u>0.849 g</u>
Total.				3.653 g

Como:

$$\text{Densidad} = \frac{\text{Masa}}{\text{Volúmen}}$$

$$\text{masa} = 3.653 \text{ g}$$

$$\text{Volúmen} = 31.15 \text{ l}$$

$$\text{Densidad} = \frac{3.653}{31.15} = 0.117 \text{ g/l}$$

$$\text{Lectura de gases en volúmen} = 2794.1 \text{ l}$$

Ahora:

$$\begin{aligned} \text{Masa de gases} &= 2794.1 \text{ l} \times 0.117 \text{ g/l} \\ &= \underline{\underline{326.91 \text{ g}}} \end{aligned}$$

Con los gramos totales de gases y el porcentaje en peso obtenemos los gramos totales de el volúmen gaseoso.

H ₂	(53.65)	(326.91)	=	175.38 g
CH ₄	(0.46)	(326.91)	=	1.50 g
C ₂	(0.65)	(326.91)	=	2.12 g
C ₃	(1.31)	(326.91)	=	4.28 g
iC ₄	(1.09)	(326.91)	=	3.56 g
nC ₄	(0.46)	(326.91)	=	1.50 g
iC ₅	(19.10)	(326.91)	=	62.43 g
nC ₅	(23.24)	(326.91)	=	<u>75.97 g</u>
		Total		<u><u>326.74 g</u></u>

Volúmen líquido.-

Se trata de obtener los gramos totales pero ahora en el - -
efluente.

C ₃	en efluente	0.19	% mol
iC ₄	" "	0.49	"
nC ₄	" "	0.31	"
iC ₅	" "	32.76	"
nC ₅	" "	65.20	"
nC ₆	" "	1.05	"
(0.19 mol)	(44 g/mol)	=	0.083 g
(0.49 mol)	(58 g/mol)	=	0.284 g
(0.31 mol)	(58 g/mol)	=	0.179 g
(32.76 mol)	(72 g/mol)	=	23.580 g
(62.50 mol)	(72 g/mol)	=	46.940 g
(1.05 mol)	(86 g/mol)	=	<u>0.903 g</u>
Total.-			71.969 g

Obtención de el porciento en peso:

C ₃	0.11	% peso
iC ₄	0.39	"
nC ₄	0.24	"
iC ₅	32.76	"
nC ₅	65.22	"
nC ₆	1.25	"

Para la obtención de los gramos totales en el efluente total, tomamos en cuenta el volúmen parcial de efluente que se efectúa en cada corte y se suma; también es necesario el dato del peso específico de el efluente, reportando por el Laboratorio de el Petróleo.

Peso específico a 20/4 °C del efluente

$$P. \text{ esp.} = 0.610$$

Volúmen total de efluente recuperado

$$\text{Vol} = 1498.8$$

Masa de el efluente recuperado

$$\text{masa} = 914.34 \text{ g}$$

Con la masa de el efluente y el porciento en peso obtenemos los gramos totales en el efluente.

C ₃	(0.11)	(914.34)	=	1.0	g
iC ₄	(0.39)	(914.34)	=	3.56	g
nC ₄	(0.24)	(914.34)	=	2.19	g
iC ₅	(32.76)	(914.34)	=	299.53	g
nC ₅	(65.22)	(914.34)	=	596.33	g
nC ₆	(1.25)	(914.34)	=	<u>11.42</u>	g
Total			=	914.03	g

Suma total de productos:

gramos de gas + gramos de efluente recuperado

$$\text{Suma total} = 326.74 \text{ g} + 914.34 \text{ g}$$

$$= \underline{\underline{1241.25 \text{ g}}}$$

Representación en porcentaje:

$$(\text{gas}) \quad 26.33 \% + (\text{líquido}) \quad 73.67 \% = 100 \%$$

Obtención de el por ciento de hidrógeno utilizado

$$\% \text{H}_2 = \frac{\text{gramos H}_2 \text{ en gases}}{\text{gramos prod. total}} \times 100 = \frac{175.38}{1241.25} \times 100$$

$$\% \text{H}_2 = 14.12$$

R E S U M E N.-

Reactivos	g	%	Productos	g	%
H ₂	169.34	15.86	gases	326.91	26.33
Carga	898.81	84.14	líquido	914.34	73.67
Total	1068.15	100.00	Total	1241.25	100.00

Con el objeto de obtener un panorama rápido de el proceso - se acostumbra obtener el por ciento de error.

$$\% \text{ Error} = \frac{\text{gramos Reactivo} - \text{gramos producto}}{\text{gramos reactivo}} \times 100$$

$$\% \text{ Error} = \frac{1068.15 - 1241.25}{1068.15} \times 100 = 16.2$$

Este por ciento de error nos indica que existe alguna anomalía en nuestro proceso, ya que el porcentaje de error debe tender a cero.

Si observamos los gramos obtenidos en el volumen gaseoso, - veremos que el renglón tocante a n-C₅ le corresponden 75.97 g lo -

que se considera un valor relativamente alto, generalmente este valor se obtiene en el orden de los 37.0 g. Se presume que en este caso el error se pudo haber cometido en el medidor de gases, falta de nivel para un buen funcionamiento de el mismo.

A continuación se presenta una tabla de la distribución de productos con el objeto de tener un amplio panorama de los resultados de el balance.

DISTRIBUCION DE PRODUCTOS

	g Gases	+	g líquido	g totales	% peso
CH ₄	1.50			1.50	0.14
C ₂	2.12			2.12	0.19
C ₃	4.28		1.00	5.28	0.49
iC ₄	3.56		3.56	7.12	0.66
nC ₄	1.50		2.19	3.69	0.34
iC ₅	62.43		299.53	361.96	33.97
nC ₅	75.97		596.33	672.30	63.10
nC ₆			11.42	11.42	1.07

	C A R G A		P R O D U C T O S	
	g	%	g	%
H ₂	169.34 . .	15.86	175.38	14.12
C ₁ - C ₄	0.0	0.0	19.71	1.82
C ₅	898.81	84.14	1034.26	97.07
C ₆			11.42	1.07

El siguiente cálculo es el más representativo y consiste en obtener el porcentaje de conversión de reactivos alimentados a productos esperado (i-C₅); porcentaje de selectividad de el catalizador para acelerar el paso de reactivos a productos esperado; y finalmente el porcentaje de desintegración en el curso d la reacción.

Tales porcentajes se obtienen de la manera siguiente:

$$\% \text{ Conversión} = \frac{\% C_1 - C_4 + i-C_5 + \% C_6}{\% n-C_5} \times 100$$

$$\% \text{ Selectividad} = \frac{\% i-C_5}{\% \text{ Conversión}} \times 100$$

$$\% \text{ Desintegración} = \frac{\% C_1 - C_4}{\% n - C_5} \times 100$$

Para nuestro caso:

$$\% \text{ Conversión} = \frac{0.14 + 0.19 + 0.40 + 0.66 + 0.34 + 33.97 + 1.07}{98.36} \times 100$$

$$\% \text{ Conversión} = 37.47$$

$$\% \text{ Selectividad} = \frac{33.97}{37.47} \times 100$$

$$\% \text{ Selectividad} = 90.5$$

$$\% \text{ Desintegración} = \frac{1.81}{98.36} \times 100$$

$$\% \text{ Desintegración} = 1.83$$

Con estos resultados se puede comprobar lo que anteriormente se había dicho respecto a el curso de el proceso.

Estos tres resultados se llevan a un gráfico con el objeto - de llevar un control estadístico de el proceso en la siguiente forma, en el eje de las ordenadas se coloca el porcentaje y en el eje de las absicas se coloca el número de muestra.

C O N C L U S I O N E S

Una gasolina producida por reformación catalítica pudiere tener características aceptables, pero actualmente los motores de combustión interna instalados en los nuevos vehículos, requieren de una gasolina con un índice de octano alto lo que redundaría en una gasolina libre de plomo. La reformación catalítica suministraría los compuestos aromáticos necesarios para dar cuerpo a la gasolina, pero habrá gran demanda de isoparafinas ligeras, tales como las -- producidas mediante isomerización ya que proporcionan la volatilidad deseada.

El controlar las condiciones de operación y dirigir las hacia un proceso catalítico verificado a temperaturas relativamente bajas, condujo a encontrar las condiciones de operación más adecuadas para dar lugar a una isomerización más asequible; esto, en función del catalizador que se vaya a emplear.

De manera tal que la selección y evaluación del catalizador es la parte medular en el proceso de isomerización de pentano normal, llegando a encontrar hasta la fecha, que un catalizador del tipo bifuncional con soporte ácido es el más adecuado para el proceso.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Aumento de octano en gasolinas.- Torres A.A., Moreno L.O.-
IMP.- I Seminario de I.Q.- México, D.F. 1973.
- 2.- The Chemical Thermodynamics of organic compounds. Stull, --
D.F.- ED. John Wiley & Sons.
- 3.- Petroleum Refinery Engineering.- Nelson, W.L. Fourth ED. --
Mc.Graw Hill.
- 4.- Thermodynamics.- Pitzer, K.S., and Brewer L. Rev. de Lewis-
y Randall.- Mc Graw Hill 2a. ED.- 1961.
- 5.- Catalysis.- Vol. VI. Condon, F.E.- Reinhold Publ. Corp. - -
1958.
- 6.- Isomerization Of Pure Hydrocarbons.- Hulla G. and Koma. - -
Rewsky, V.I. Reinhold publ. Corp. 1942.
- 7.- Fisicoquímica.- Daniels, F. y Alberty, R.A.- 2a. ED. DELSA-
1961.
- 8.- Pentene and Hexane Isomerization.- Industrial and Enginee--
ring Chemistry.- Vol. 53 No. 9 Sept. 1961.
- 9.- Hydroisomerization of normal Paraffins.- Orkin, B.A.- Ind -
Eng. Chem. Vol. 8 No. 2, Jun. 1969.
- 10.- J.A.M. Chem. Soc. 76,5831 - Mauri, C.P. and Burwell.
- 11.- J.A.M. Chem. Soc. 75,1631 - Roebuck, A.K. and Evinger, B.L.
- 12.- J.A.M. Cjem. Soc. 78,5884 (1954).- Maury, L.G., Burwell, - -
R.L., and Tuxworth, R.H.
- 13.- Experiencias personales en desarrollo experimental de isome
rización de n-pentano.- L.M.P.- México, 1972-1973.