



117
2ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

Mejoras al proceso de alquilación de Benceno con Propileno

para obtener gasolinas reformuladas.

Efecto de las condiciones de operación.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

WALTER GABRIEL MURGUÍA LEIVA

MÉXICO, D.F.

266690

1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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.

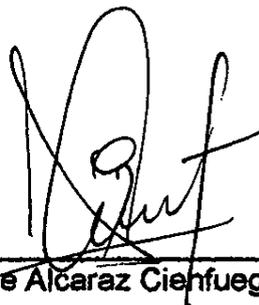
JURADO ASIGNADO

Presidente : Prof. Martín G. Hernández Luna
Vocal : Prof. Carlos Guzmán de las Casas
Secretario : Prof. Jorge Alcaraz Cienfuegos
1er Suplente : Prof. María Cristina Torres Lomelí
2do Suplente: Prof. María Rafaela Gutiérrez Lara

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA :

Laboratorio de Investigación en procesos. Laboratorio 223, Edificio E, Facultad de Química, UNAM.

ASESOR :



Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos

SUSTENTANTE :



Walter G. Murguía Leiva

AGRADECIMIENTOS

A MIS PADRES :

Dra. Lidia Leiva Amaya y Dr. José R. Murguía Peñaloza.

A MIS HERMANOS :

Ricardo, Edgar y Ranferi.

A MIS ABUELOS :

Blanca Amaya, Claudia Peñaloza, Hipolito Leiva y Celerino Murguía.

A MIS TÍOS. PRIMOS Y SOBRINOS.

A LOS PROFESORES :

Mercedes Llano Lomas, Graciela Müller, Jorge Alcaraz Cienfuegos, y Martín Hernández Luna.

A MIS GRANDES AMIGOS :

Maríajose, Gabriela, Laura, Katya, Jessica, Karla, Viviana, Paola, Gloria, Daniela, Cristina, Ramón Carlos, Luis Leonel, Ricardo, Noam, Alejandro, David, y Adrián.

Nomenclatura	III
Introducción	1
I Antecedentes	
I.1 Legislación ambiental	3
I.2 Proceso de Reformación Catalítica de Naftas	4
I.3 Estudios precedentes y bases para el diseño de la propuesta de modificación al proceso de reformación catalítica	6
II Procesos Industriales para la alquilación de Benceno con Propileno	10
II.1 Proceso SPA desarrollado por Universal Oil Products	11
II.2 Proceso en fase líquida desarrollado por Monsanto	12
III Aspectos Teóricos	
III.1 Reacción de Alquilación de compuestos aromáticos.	14
III.1.1 Reacción de Alquilación de Benceno	16
III.1.2 Reacción de Alquilación de Benceno con Propileno	16
III.2 Estudio Termodinámico del sistema complejo de reacciones en la alquilación de Benceno con Propileno	20
III.2.1 Evaluación de constantes de equilibrio	20
III.2.2 Efecto de la Temperatura	22
III.2.3 Efecto de la Presión	28
III.2.4 Efecto de las reacciones Secundarias	29
IV Simulación	
IV.1 Simulación de la propuesta inicial	31
IV.2 Modificaciones a la propuesta inicial	33
IV.3 Simulación de las modificaciones propuestas	34
IV.4 Dimensionamiento de una segunda torre	36

V Trabajo Experimental	
V.1 Descripción de la unidad de experimental y equipos de análisis	44
V.2 Preparación del catalizador	48
V.3 Caracterización del catalizador	49
V.3.1 Determinación de área superficial, tamaño promedio de poro y volumen de poro	50
V.3.2 Determinación de la distribución de tamaño de poro	52
V.3.3 Determinación de Acidez	54
V.4 Condiciones de Reacción	55
V.5 Procesamiento típico de resultados Experimentales	56
VI Resultados y Discusión de Resultados	
VI.1 Conversión de Benceno y Propileno	62
VI.2 Selectividad de Benceno y Propileno	65
VI.3 Selectividad acumulada del Propileno	71
VI.4 Caracterización de los catalizadores usados en la fase experimental	73
VII Propuesta preliminar de modificación al proceso de Reformación Catalítica de naftas	
VII.1 Cinética del sistema de reacción	76
VII.2 Diseño del sistema reaccionante	77
VII.3 Propuesta del sistema reaccionante	81
VII.4 Síntesis del proceso	82
VII.4.1 Diagrama de flujo de la propuesta preliminar para el diseño de una instalación a nivel industrial	83
VII.4.2 Balance de materia de la propuesta preliminar	84
VIII Conclusiones	85
IX Bibliografía	87

Nomenclatura

A = Angstrom ($1 \cdot 10^{-8}$ cm)

BET = Brunauer– Emmett- Teller

BJH = Barrett- Joyner- Halenda

CAA = Acta del Aire Limpio

CP(T) = Capacidad calorífica

F_j = velocidad molal del componente j

h_o = coeficiente de transferencia de calor

k_1, k_2, k_3 = constantes de rapidez de reacción

K_p = constante de equilibrio

LPG = Liquid propane gas = gas propano líquido

N_{AN} = moles finales del producto alquilado N

N_{B0} = moles iniciales de benceno

N_{Bf} = moles finales de benceno

N_N = moles finales del producto N

N_{P0} = moles iniciales de propileno

N_{Pf} = moles finales de propileno

Pool = mezcla final de las gasolinas

PVR = Presión de Vapor Reid

RC = Reformación Catalítica de Naftas

r_i = rapidez de la reacción i

RON = Research Octane Number = Número de octano investigación

S^{BN} = selectividad del benceno al producto alquilado N

S^{PN} = selectividad del propileno al producto N

SPA = Solid Phosphoric Acid = Acido fosfórico sólido

T = temperatura

UOP = Universal Oil Products

WHSV = espacio velocidad con respecto al benceno

X_B = conversión global de benceno

X_P = conversión global de propileno

ΔH_r° = entalpía de reacción a condiciones estándar

ΔG° = cambio de la energía de Gibbs a condiciones estándar

Introducción

Las compañías petroleras en respuesta a las exigencias de la nueva política ecológica implantada durante los últimos años en el ámbito internacional han puesto en marcha diversos programas que busquen el desarrollo de procesos para la obtención de combustibles limpios. Esto es combustibles con índice de Octano alto, baja presión de vapor Reid (PVR) y baja concentración de compuestos orgánicos dañinos para la salud.

De estos compuestos se ha mostrado un particular interés por el benceno, dada su alta toxicidad para el ser humano y otros seres vivos, y su asociación como causa directa del padecimiento del cáncer.

De tal modo para el presente año se ha fijado el contenido máximo de benceno en una gasolina terminada entre 2 y 4.9% en volumen dependiendo la zona del país, siendo que las concentraciones reportadas por Pemex-Refinación fluctúan entre 3 y 6% en volumen ²¹.

Consciente de este hecho el Laboratorio de Investigación en procesos del departamento de Ingeniería Química lleva acabo desde hace 5 años un proyecto de investigación enfocado específicamente a disminuir la concentración de benceno en una gasolina terminada.

En el proyecto han sido analizadas de manera sistemática las posibles soluciones al problema llegando a la conclusión, que del punto de vista catalítico, la alquilación del benceno es la alternativa mas importante que se tiene, ya que a través de esta reacción se puede lograr la transformación de benceno en compuestos menos tóxicos, menos volátiles y con mayor número de octano.

De tal modo se propone que la solución al problema no corresponde a la remoción del benceno de las gasolina sino a su transformación en productos con propiedades deseables para un combustible.

El proceso de alquilación de Benceno es conocido y esta perfectamente definido para aplicaciones como: la producción de fenol y la obtención del monómero del estireno. Por lo cual es notorio que lo novedoso de esta propuesta radica no en la definición del proceso sino en la aplicación que se le piensa dar.

Actualmente la información generada por el Laboratorio de Investigación en procesos es la suficiente para proponer una posible modificación al proceso de reformación de naftas para obtener gasolina reformulada.

Sin embargo cabe mencionar que tanto la reacción experimental como la preparación del catalizador se ha realizado hasta el momento a escala de mesa de Laboratorio.

Dado que todos los parámetros obtenidos para el cálculo de la propuesta de modificación dependen directamente de los resultados de la fase experimental, fue obvia la necesidad de corroborar estos, en una nueva unidad experimental que permitiera manejar mayores cantidades tanto de catalizador como de reactivos.

Por tal motivo el presente trabajo de tesis tuvo 3 objetivos primordiales:

- 1) Escalar 50 veces la capacidad de la unidad experimental.
- 2) Corroborar los resultados obtenidos a las condiciones de reacción fijadas por estudios precedentes.
- 3) Validar las condiciones de reacción a utilizar mediante un estudio termodinámico del sistema complejo de reacciones de la alquilación de benceno con propileno.

Es en este punto donde estaremos simulando de manera mas cercana a la realidad, una modificación a una instalación industrial que nos permita producir gasolina limpia o reformulada.

I.1 Legislación Ambiental

La necesidad de evitar la contaminación del medio ambiente para no alterar los ecosistemas del planeta y la salud de los seres vivos, ha hecho necesario la implementación de una nueva política ecológica global.

Esta política incluye contaminación del aire, agua y suelo, siendo las primeras dos a las que se les ha dado mayor énfasis por su serio deterioro.

La contaminación del aire, en especial de los centros urbanos, se debe al uso de los combustibles fósiles como fuentes de energía en la actividad industrial, comercial y en el transporte. Siendo esta última la principal aplicación de los combustibles derivados de la refinación del petróleo ²¹.

En México alrededor del 99% de la energía primaria utilizada en la transportación tiene su origen en el petróleo siendo los combustibles con mayor demanda la gasolina y el diesel ²¹.

Por lo anterior, fue obvia la necesidad de reglamentar los combustibles fósiles, labor que se inicio en la época de los setentas, donde se restringió el contenido de compuestos con plomo en la gasolina. Para 1990 se realizó en los Estados Unidos de América el Acta de Aire Limpio (CAA), significando la medida mas agresiva tomada hasta el momento en la reglamentación de combustibles, comprendiendo entre otros una reducción sustancial de los compuestos orgánicos dañinos en la gasolina.

Su primera fase entro en vigor en Enero de 1995 donde se fijan las siguientes especificaciones a la composición de la gasolina reformulada ¹⁶ :

- 1) Un máximo de 25% volumen de aromáticos.
- 2) Un mínimo de 2% en volumen de oxígeno.
- 3) Un máximo de 1% en volumen de benceno.
- 4) Se reduce la PVR a un máximo de 8.1 psig.

Con esta medidas se buscó lograr una reducción global de las emisiones de los compuestos orgánicos volátiles y de los contaminantes atmosféricos hasta en un 15%.

Si bien es cierto que en los EUA se originó el CAA, el impacto que ésta tuvo en un número importante de países en el planeta fue trascendente. La Unión Europea y el Japón desarrollaron su propia política Ecológica, en algunos aspectos mas severa que la implementada por EUA. México por supuesto no ha sido ajeno a este proceso de toma de conciencia por lo cual ha desarrollado su propia legislación ambiental respecto a los combustibles fósiles basándose en el precedente Norteamericano.

I.2 Proceso de Reformación Catalítica de Naftas

El proceso de reformación catalítica de naftas fue desarrollado inicialmente a nivel industrial por UOP (Universal Oil Products) en la época de los sesentas y desde entonces ha representado uno de los procesos básicos en la industria del petróleo.

La Reformación catalítica de Naftas (RC) consiste en la deshidrogenación e isomerización de una corriente de Naftenos, C6 e hidrocarburos alifáticos (naftas), para obtener un combustible con alto contenido de aromáticos e hidrocarburos ramificados, esto es, una gasolina con alto índice de octano y gran valor comercial.

Es precisamente esta habilidad de obtener gasolina de alto octano, su capacidad de generar altos volúmenes de producción y su versatilidad para utilizar una amplia gama de composiciones de alimentación, lo que hizo a la RC tan popular mundialmente.

En 1991 la capacidad de alimentación de nafta procesada por RC en EUA fue equivalente al 35% del crudo total procesado; esto es una capacidad instalada de 5.4 millones de barriles al día.

En la Figura 1 se muestra el diagrama de flujo correspondiente al proceso regenerativo de reformación catalítica desarrollado por UOP.

Industrialmente el proceso de reformación opera entre 430y 520°C de temperatura, entre 3 y 30 kg /cm² de presión, 3 y 10 de relación molar (H₂/Hidrocarburos) y un WHSV entre 0.75 y 2 hr⁻¹. Emplea catalizadores bifuncionales bimetálicos como el Pt-Re/γAl₂O₃ y el Pt-Sn/γAl₂O₃, presentando áreas superficiales entre 175 - 200 m²/g y volumen de poro entre 0.45-0.65 cm³/g.

Su actividad, selectividad, estabilidad y composición final del producto dependerá directamente del equilibrio de sus funciones ácido/metal.

Sobre estos catalizadores ocurren una amplia gama de reacciones entre las cuales podemos destacar la deshidrogenación de Naftenos, la ciclización de alcanos y la isomerización de n-parafinas.

Las reacciones secundarias de importancia son la polimerización de hidrocarburos, la formación de coke, la desmetilación y desintegración de ciclos.

El coke acumulado sobre el catalizador provoca una eventual pérdida de actividad, por lo cual debe ser regenerado periódicamente mediante un quemado cuidadoso del catalizador con O₂.

Si el quemado es hecho adecuadamente el coque será liberado y el catalizador habrá sido regenerado sin consecuencias adversas.

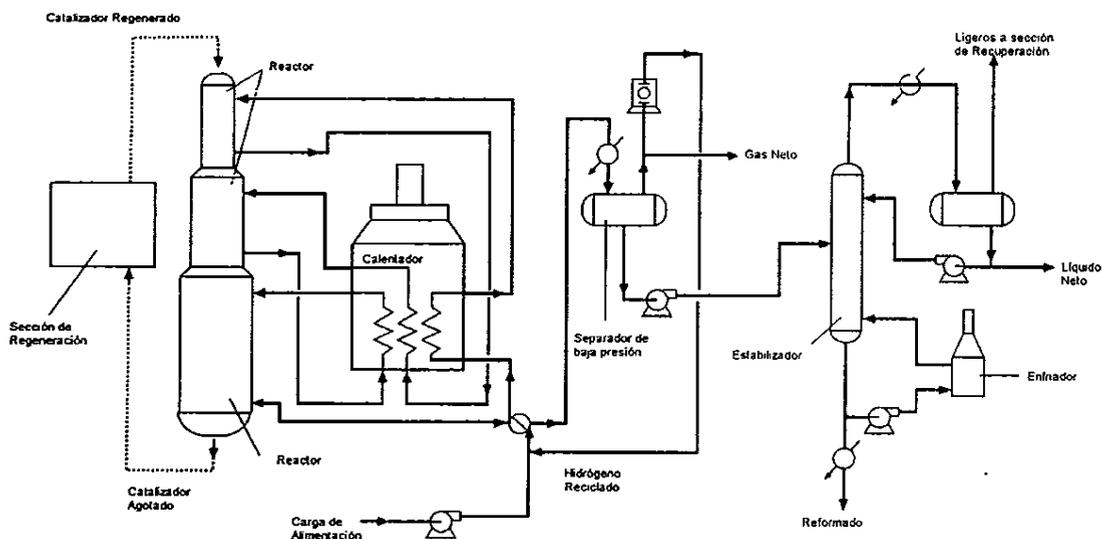


Figura 1 Proceso regenerativo de Reformación Catalítica de Naftas desarrollado por UOP

I.3 Estudios precedentes y bases para el diseño de la propuesta de modificación al proceso de reformación catalítica

Este trabajo como se mencionó anteriormente está enfocado a lograr la disminución de benceno en una gasolina terminada hasta una concentración entre 2 y 4.9% en volumen.

Estudios realizados con anterioridad revelaron que la fuente principal del benceno en el pool de gasolinas proviene de la parte correspondiente a la reformación catalítica.

Tal información sugiere que la solución al problema, ya mencionado, debe buscarse primero en las variables de operación del proceso de reformación catalítica, sin embargo simulaciones hechas del sistema indicaron que lo anterior no es factible. La disminución de benceno obtenida por este método es insuficiente para cumplir con las restricciones ecológicas impuestas a las gasolinas reformuladas.

Una disminución significativa en la concentración de Benceno se logra únicamente utilizando una Nafta de alimentación baja en precursores de Benceno y utilizando condiciones de operación que disminuyen sustancialmente la producción de gasolina e hidrógeno de la planta de reformación. De tal modo esta opción en un sentido estricto es operacionalmente viable pero no aplicable a la industria.

Por este motivo se plantea la propuesta de transformar el benceno producido en los reactores de las unidades de reformación catalítica de naftas mediante una reacción posterior, la alquilación con propileno.

Esta transformación se dará mediante la incorporación de un sistema de reacción catalítico entre una corriente de propileno, presente en toda planta de refinación y sin aplicación alguna actualmente, y una salida lateral de la columna fraccionadora del efluente de convertidores de reformación catalítica (Figura 2).

La reacción del propileno con el benceno contenido en la corriente lateral dará lugar a Cumeno, con lo cual se logra la reformulación de la gasolina a partir de la utilización de recursos no utilizados de la misma planta de Reformación Catalítica.

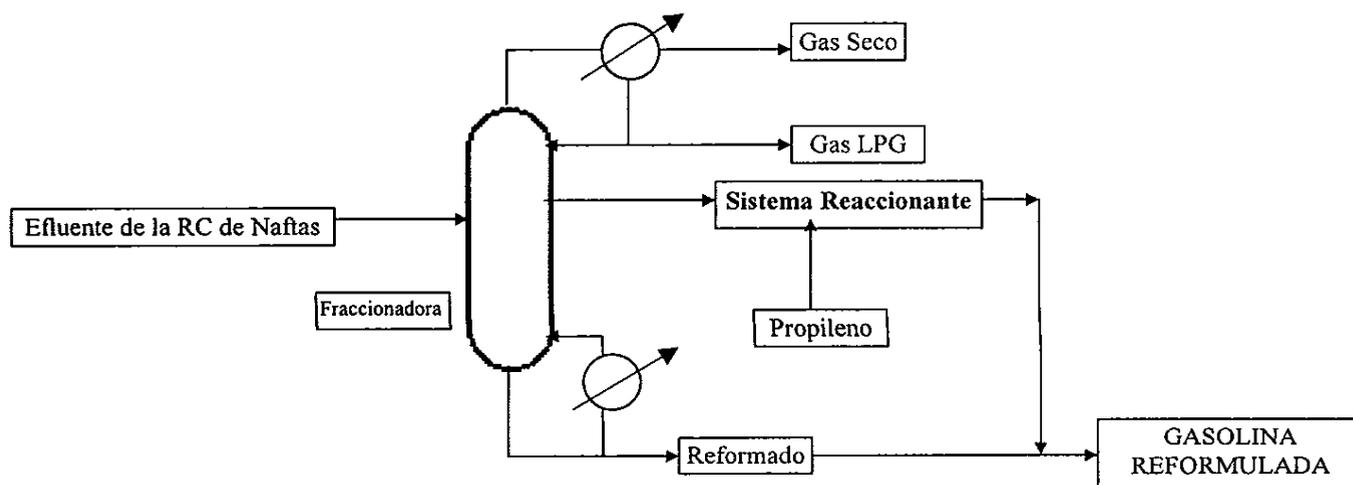


Figura 2 Propuesta inicial para la modificación del proceso de Reformación Catalítica de Naftas

La alquilación de Benceno se realizará en fase gas con un catalizador sólido ácido, alúmina fluorada, con el fin de eliminar los riesgos que implica la utilización de catalizadores convencionales de los procesos de alquilación comerciales .

El sistema complejo de reacciones de alquilación del benceno cuando se utiliza alúmina fluorada como catalizador se sintetiza de acuerdo a la Figura 3A.

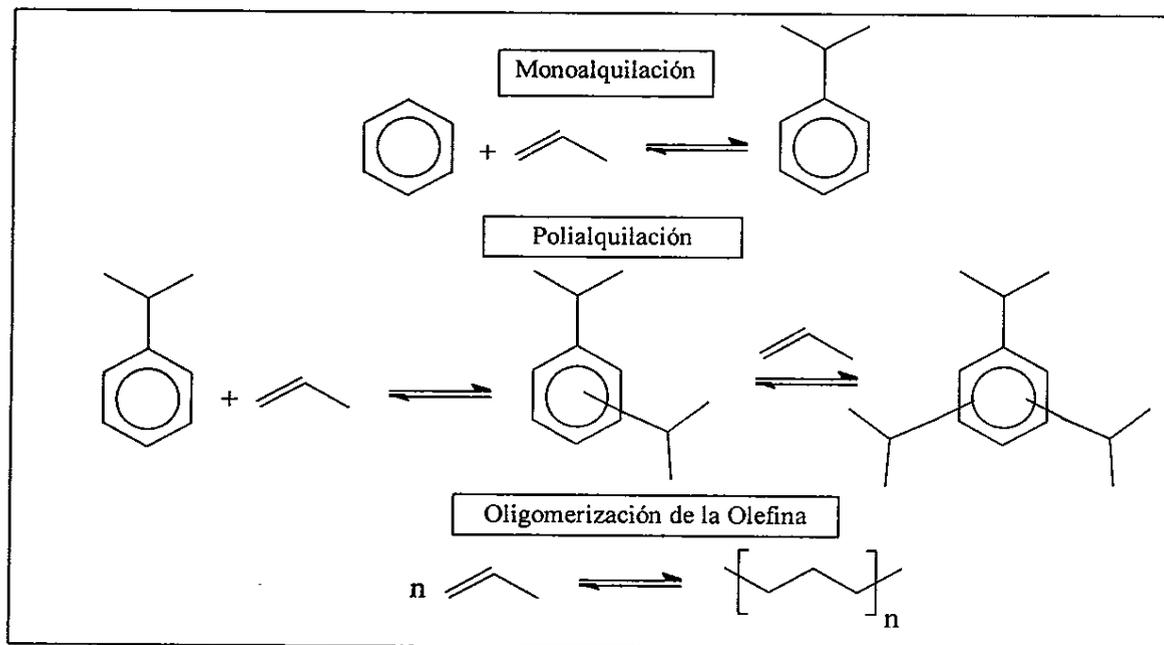


Figura 3A Resumen del sistema complejo de reacciones en la alquilación de benceno con propileno

Debe notarse que se considera que solo el benceno será alquilado y no los demás alifáticos contenidos en la gasolina dado que la acidez del catalizador no es la suficiente para hacerlo.

De tal modo el resto de los hidrocarburos que acompañan al benceno en una gasolina se comportarán como inertes en el reactor de alquilación.

Los productos correspondientes a las reacciones secundarias involucradas con el propileno se definen de acuerdo a la Tabla 1A y 1B.

Tabla 1A Principales productos Secundarios involucrados con la oligomerización del propileno.

Compuesto	Reacción
Butano	$2 \text{ CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{C}_6^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{C}_2^+$
2 Metilpentano	$2 \text{ CH}_2=\text{CHCH}_3 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ $3 \text{ CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{C}_9^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{C}_3^+$
2,3 DimetilButano	$4 \text{ CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{—}(\text{CHCH}_3)_2\text{—CH}_3 + \text{C}_6^+$
2,4 DimetilPentano	$3 \text{ CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{C}_9^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3 + \text{C}_2^+$
Hexano	$4 \text{ CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_4\text{—CH}_3 + \text{C}_6^+$
Metilciclopentano (MCP)	$2 \text{ CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_9 + \text{H}^+$

Tabla 1B Principales productos Secundarios involucrados con la desproporción de los oligómeros del propileno.

Compuesto	Reacción
N-Propilbenceno	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_3^+ \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}^+$
Etilbenceno	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2^+ \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}^+$

El intervalo de temperatura y presión, a las cuales se ve favorecida la formación de cumeno, deberá recalcularse y fijarse de acuerdo a lo establecido por el estudio termodinámico del sistema complejo de reacciones (Sección III.1).

Los resultados experimentales que se obtuvieron en la parte experimental se presentan en el capítulo VI y son los correspondientes a un dispositivo de reacción que manejó 50 veces el catalizador y reactivos usados en estudios anteriores. Se simuló la torre fraccionadora que dará lugar a la alimentación del sistema de reacción, con el fin de conocer la composición de alimentación al reactor de alquilación. Cabe mencionar que la propuesta mostrada en la Figura 2 no fue capaz de cumplir las especificaciones impuestas por el reactor, por lo cual se propuso un nuevo arreglo que se muestra en la Figura 3B.

En base a la cinética desarrollada hasta el momento por el Laboratorio se desarrollará una propuesta preliminar para el diseño de una instalación industrial. Los resultados se presentan en el capítulo VII.

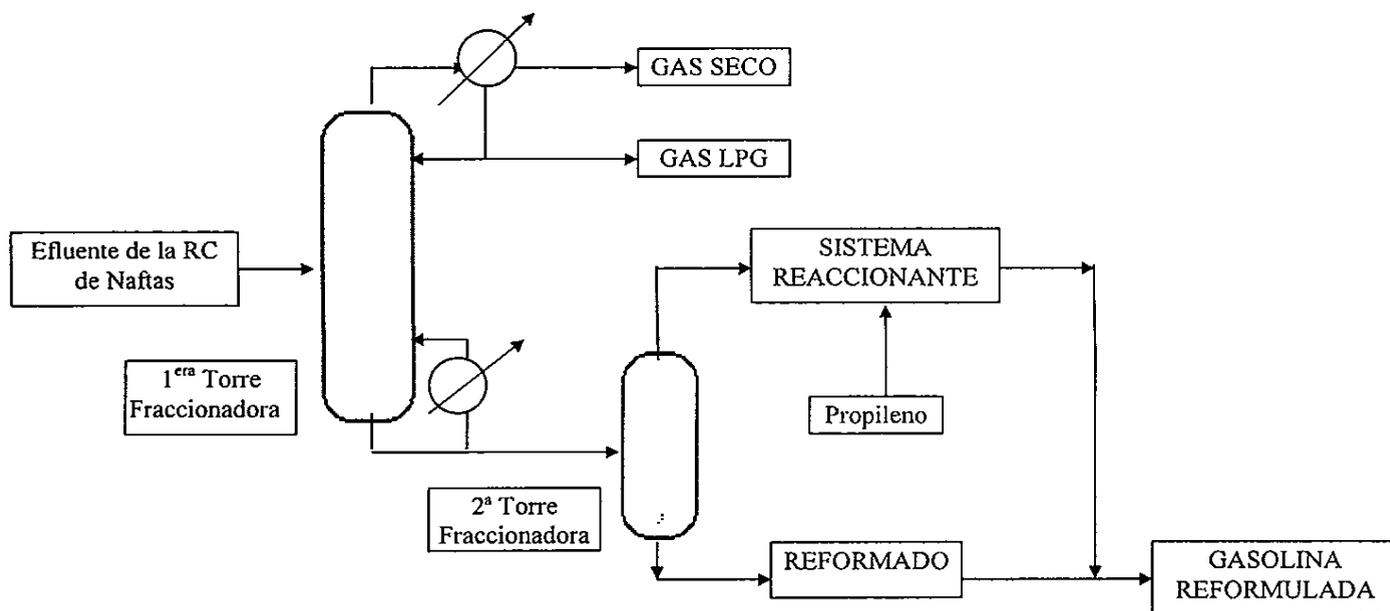


Figura 3B Propuesta preliminar para la modificación de la Reformadora Catalítica de Naftas

II Procesos Industriales para la alquilación de benceno con propileno

La alquilación de benceno con propileno para obtener cumeno es una reacción conocida desde hace más de 50 años. Su producción comercial comenzó entre los años de 1942 y 1945, como respuesta a la demanda de combustibles de alto octano para aviones militares durante la 2ª Guerra mundial. Sin embargo gracias a la llegada de la era del jet, el cumeno dejó de ser usado como componente de alto octano para la gasolina de aviones, por lo cual se buscaron nuevas aplicaciones. Años después se descubrió que para la producción de fenol y acetona el cumeno representaba un intermediario con características convenientes, por lo que desde 1989 hasta nuestros días, aproximadamente el 95% de la producción mundial de cumeno se utiliza en esta aplicación. El porcentaje restante de la producción se utiliza en diversas aplicaciones.

A partir de entonces la demanda de cumeno ha aumentado a un ritmo promedio de 2-3% al año y se espera que continúe así hasta finales de los noventa.

Actualmente todo el cumeno producido comercialmente se hace mediante dos procesos:

1. El proceso en fase vapor con una cama catalítica de ácido fosfórico soportado en Kieselguhr desarrollado por Universal Oil Products (UOP).
2. El proceso desarrollado por Monsanto en fase homogénea líquida con catalizador $AlCl_3$ y un ácido fuerte, comúnmente sulfúrico o clorhídrico.

Otros procesos han sido desarrollados caracterizándose por utilizar zeolitas como catalizadores, sin embargo su aplicación comercial no ha tenido magnitudes importantes.

A nivel laboratorio se ha realizado la alquilación sobre catalizadores como el Nickel/ γ Alúmina¹³ se han encontrado conversiones de propileno y selectividad a cumeno de 99.9% y 98.7% respectivamente, a 70° C y 1500 MPa de presión. La cantidad de n-propilbenceno formada es prácticamente nula.

Debe notarse que aunque la conversión de propileno es alta y su selectividad a cumeno también lo es, las conversiones de benceno no han sido reportadas lo cual hace pensar que no deben ser considerables.

Otros catalizadores que se han utilizado han dado resultados similares como lo es en el caso del silicato de alúmina⁵ con conversión de propileno y selectividad a cumeno de 90 y 94% respectivamente.

II.1 Proceso SPA desarrollado por Universal Oil Products

Actualmente mediante el proceso SPA se produce el 90% de la demanda de cumeno en el mundo, del cual el 65% esta destinado a la obtención de fenol, el 30% a la de acetona y el restante a la manufactura de α metilestireno.

El diagrama del proceso se presenta en la Figura 4. La corriente de alimentación de propileno y benceno, así como la recirculación de benceno son alimentadas en la parte superior del reactor de alquilación que opera entre 3-4 MPa (400-600 psig) y en un rango de temperaturas entre 200-260 °C.

El catalizador SPA, siglas en Inglés para “Solid Phosphoric Acid” logra conversiones prácticamente completas en un solo paso.

El propileno de alimentación es lavado con una solución cáustica para remover mercaptanos que afectan la vida del catalizador. El benceno y propileno son alimentados al reactor en una relación molar de 5:1 con el fin de obtener conversiones de propileno hasta del 94%.

Un efluente típico de reactor contiene 94.8% de cumeno, 3.1% de diisopropilbenceno y 2.1% de aromáticos pesados.

Esta alta selectividad hacia cumeno es posible gracias al catalizador SPA que da pie a la reacción de transalquilación del diisopropilbenceno(DIB).

El cumeno terminado del proceso es 99.9% peso puro y la carga de aromáticos pesados obtenida, puede ser combinada con benceno adicional y mandarse a la sección de transalquilación de la planta donde el DIB es convertido en cumeno.

El rendimiento global de este proceso fluctúa entre 97-98% en peso con etapa de transalquilación ,y 93-94% en peso sin ella.

Debe mencionarse que el catalizador SPA no puede regenerarse y requiere agregársele agua periódicamente para mantener su actividad. El equipo sufre corrosión severa ,y el manejo y desecho de los residuos del proceso son difíciles. La relación a la que se alimenta el benceno y el propileno es 8:1, esto implica que recirculación de benceno indicada en la figura 4 es de magnitudes importantes* .

* Estos últimos dos hechos descartan la posibilidad de utilizar el catalizador SPA para la reformulación de gasolina

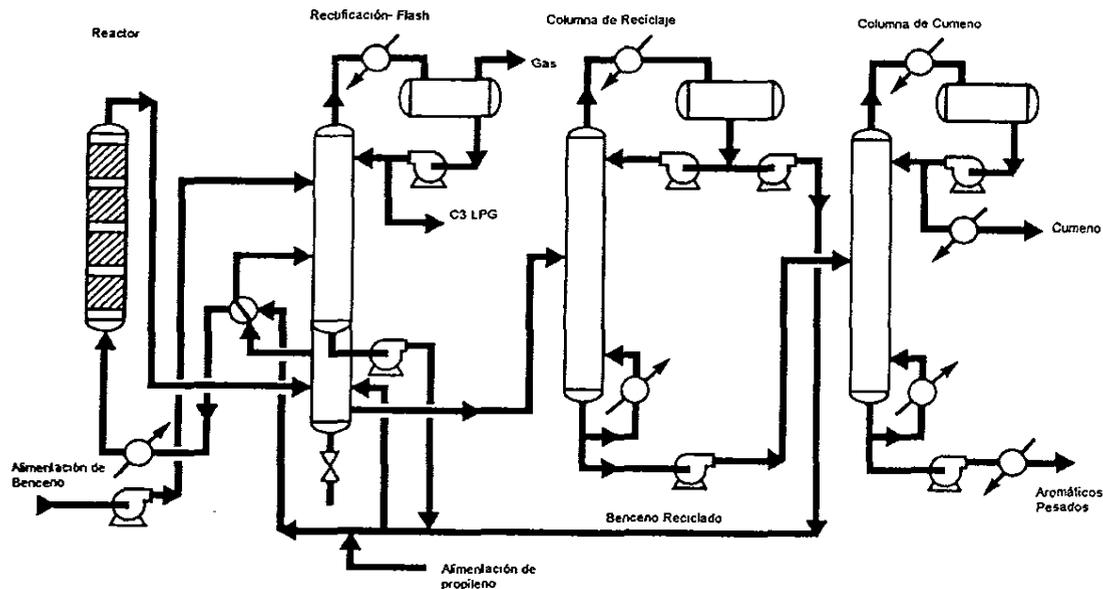


Figura 4 Diagrama de flujo para la producción de cumeno. Proceso SPA.

II.2 Proceso en fase líquida desarrollado por Monsanto

Históricamente el proceso con catalizador AlCl_3 - Acido fue utilizado para la producción de etilbenceno y no para cumeno.

En 1976 Monsanto desarrollo el proceso con AlCl_3 para la producción específica de cumeno. Cuatro años después se obtuvieron resultados exitosos al implementarse a nivel industrial con una conversión global de proceso de hasta el 99% en peso para el benceno y 98% para el propileno.

En la Figura 5 se presenta un diagrama de flujo del proceso simplificado. El benceno seco y el propileno alimentados se mezclan en la zona de alquilación con AlCl_3 y HCl a una temperatura poco menor a $135\text{ }^\circ\text{C}$ y una presión de 150 psig.

El efluente de la zona de alquilación se combina con polipropilbenceno reciclado y se alimenta a la zona de transalquilación donde son transformados a cumeno.

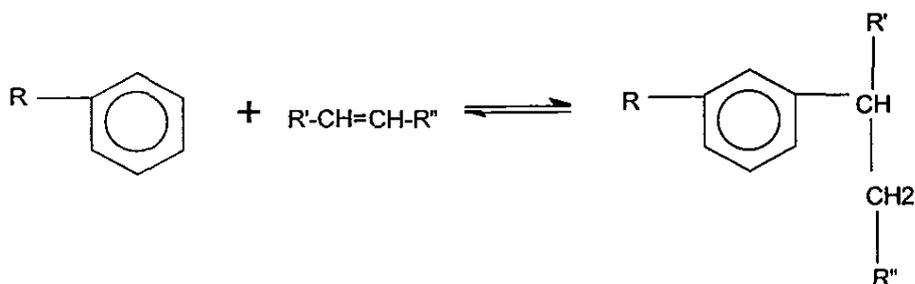
El catalizador ácido es separado de la fase orgánica lavando el efluente del reactor con una solución cáustica y una corriente de agua.

El sistema de destilación esta diseñado para recuperar cumeno de alta pureza.

III Aspectos Teóricos

III.1 Reacción de Alquilación de compuestos aromáticos

La alquilación de compuestos aromáticos es una reacción de sustitución donde uno o más átomos de hidrógeno del anillo aromático o de una ramificación es reemplazado por un grupo alquilo. Tanto la estructura aromática sustituida como la no sustituida pueden ser alquiladas. La reacción en términos generales se describe de acuerdo a:



Estas reacciones pueden darse mediante mecanismos electrofílicos (catalizados con ácido), nucleofílicos (catalizados con bases) o mediante radicales libres.

Comercialmente la alquilación de compuestos aromáticos se lleva a cabo exclusivamente por sustitución electrofílica, esto es, por vía ácida.

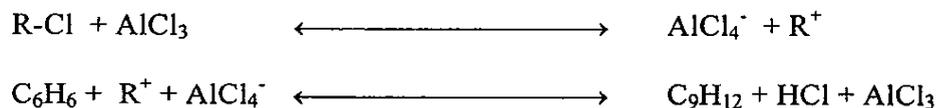
El cloruro de aluminio y el trifluoruro de boro son los catalizadores más investigados y utilizados a nivel industrial.

Ácidos minerales fuertes como el fluorhídrico, sulfúrico y fosfórico se han utilizado también como catalizadores para esta reacción, ya sea solos o soportados sobre y Alúmina. En la tabla 2 se muestran los tipos de catalizadores existentes para la alquilación de compuestos aromáticos:

Tabla 2 Catalizadores utilizados para Alquilación Friedel-Crafts de compuestos aromáticos

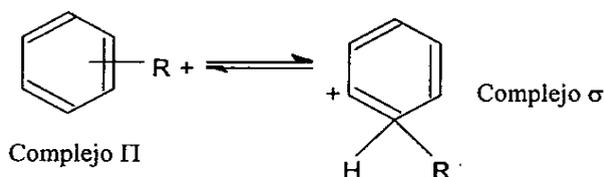
Grupo	Ejemplos	Tipo de Acido
Haluros Ácidos	AlCl ₃ , AlBr ₃ , SnCl ₄ , SbCl ₃	Lewis
Alquilmetales y Alcóxidos	BR ₃ , ZnR ₂ , AlR ₃ , Al(OPh) ₃	Lewis
Ácidos Próticos	HCl, H ₂ SO ₄ , HF, H ₃ PO ₄	Brønsted / Lewis
Oxidos Ácidos y Sulfuros	Zeolitas (ZMS-5), aluminosilicatos	Brønsted / Lewis
Ácidos soportados	H ₃ PO ₄ -SiO ₂ , BF ₃ - Al ₂ O ₃	Brønsted / Lewis
Resinas de Intercambio Catiónico	PermutitQ, AmberliteIR 112	Brønsted

El mecanismo para todas las reacciones de alquilación a describir, son similares a la forma general de una reacción del tipo Friedel Crafts, que implican:

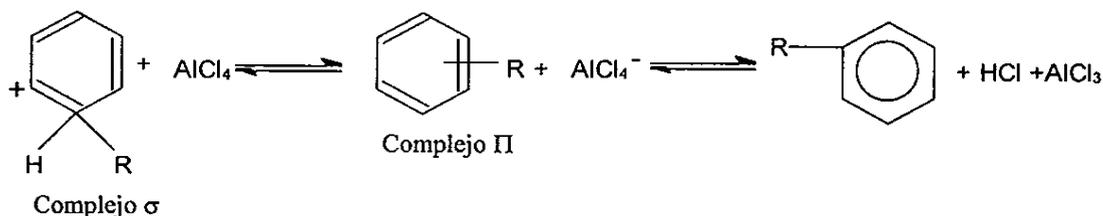


El catalizador forma inicialmente un compuesto 1:1 con el halogenuro de alquilo.

El ión carbonio resultante forma un complejo Π con el anillo aromático, el cual espontáneamente se transforma en un complejo σ .

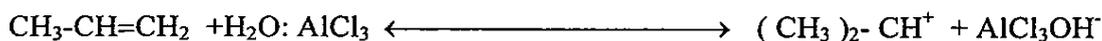
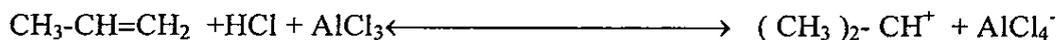


El protón se vuelve complejo Π a el anillo aromático sustituido antes de ser liberado para regenerar el catalizador.



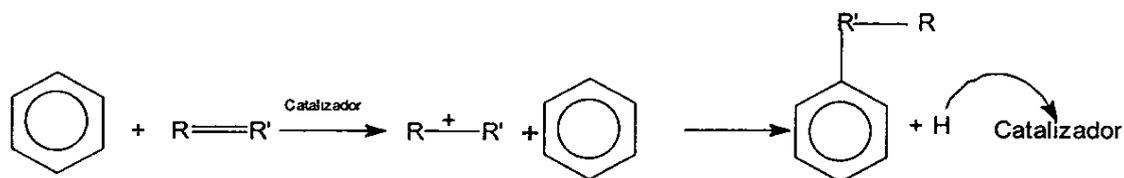
En este ejemplo el halogenuro de alquilo que con el Cloruro de Aluminio da lugar al ión carbonio es conocido como agente alquilante. Otros ejemplos de agentes alquilantes son los alcoholes, ésteres, y olefinas, siendo éstas últimas las mas usadas industrialmente.

Hay evidencia experimental de que las olefinas puras no reaccionan con el cloruro de Aluminio ni con el trifluoruro de boro a menos que se les agregue una solución acuosa de ácido clorhídrico. Dicha solución promueve la formación del intermediario carbocatión



III.1.1 Alquilación de Benceno

Una de las principales aplicaciones de la alquilación de compuestos aromáticos es la alquilación de benceno con olefinas. El mecanismo de reacción como se mencionó en la sección anterior consiste en la activación de la olefina con un catalizador que da lugar a un carbocatión, posteriormente se lleva a cabo la sustitución electrofílica de un hidrógeno del anillo aromático.

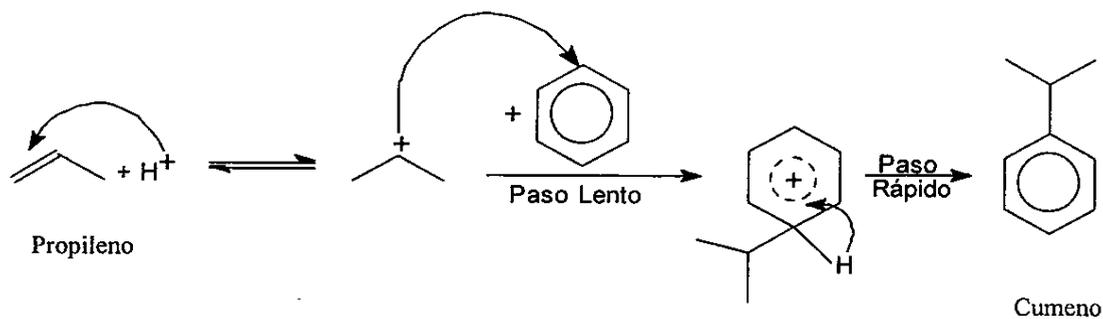


La reacción de benceno con propileno para la producción de cumeno es actualmente la reacción de alquilación de mayor uso industrial.

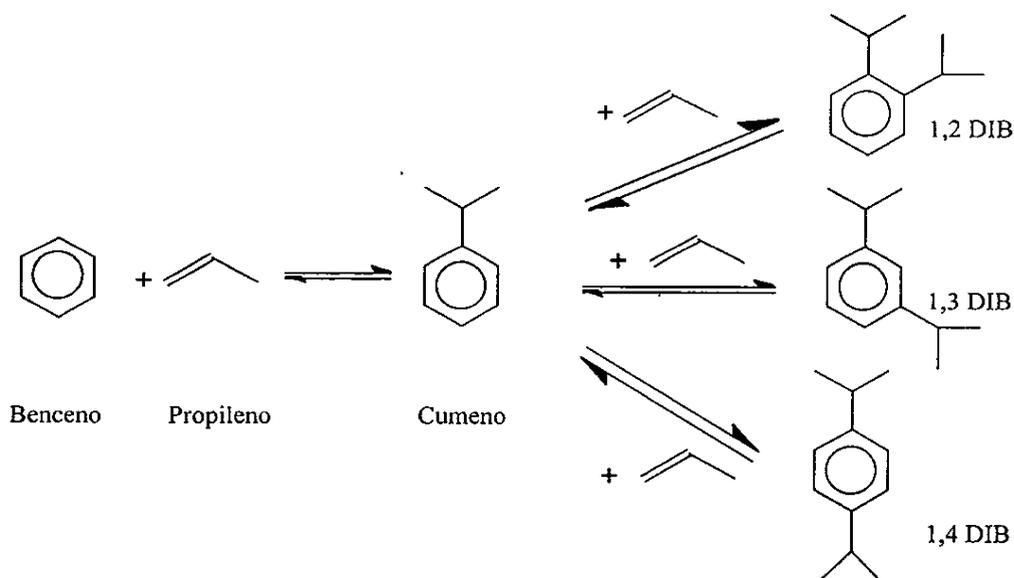
III.1.2 Alquilación de Benceno con propileno

La alquilación de Benceno con propileno es una reacción exotérmica que se lleva a cabo tanto en fase gas como en fase líquida.

La reacción sigue el mecanismo:



La sustitución del anillo aromático promueve alquilaciones subsecuentes por lo cual se forman compuestos dialquilados y trialquilados. De tal modo la reacción de alquilación tomando en cuenta los productos dialquilados es:



Debe notarse que el 1,2 diisopropilbenceno (DIB) es poco probable que se produzca ya que se encuentra estéricamente impedido, esto es, el tamaño de la cadena de carbonos entrante y sustituida son demasiado grandes para ocupar espacios contiguos del anillo bencénico. Por tal motivo es poco factible que la cadena entrante se sustituya en la posición orto, por lo cual la mayor parte de las sustituciones se darán preferentemente en las posiciones para y meta.

En cuanto a los compuestos trialquilados conviene hacer una evaluación que considere los efectos de orientación y reactividad de las dos cadenas de alquilos sustituidas en la anillo bencénico.

Debe notarse que en este caso la reactividad de los grupos sustituidos en el anillo aromático es la misma en todos los productos dialquilados en cuanto a especies químicas. Esto es, los compuestos dialquilados presentes difieren uno de otro únicamente por la posición de sus cadenas mas no en la naturaleza de las mismas.

En principio ambos dialquilados presentan la misma disposición a alquilarse, pero en consecuencia a la distinta posición de sus cadenas laterales, darán lugar a dos trialquilados distintos. No obstante como ya se mencionó anteriormente la orientación del grupo entrante depende no solo de la reactividad del anillo sino también del tamaño del sustituyente en relación a la distribución del producto. Por tanto podemos predecir que los dos trialquilados (ver Figura 6) el 1,2,4 Triisopropilbenceno (TIB) y el 1,2,3 TIB están estéricamente impedidos, por lo cual aunque pueden formarse, muy probablemente tenderán a reorganizarse en un compuesto mas estable como lo es el 1,3,5 TIB.

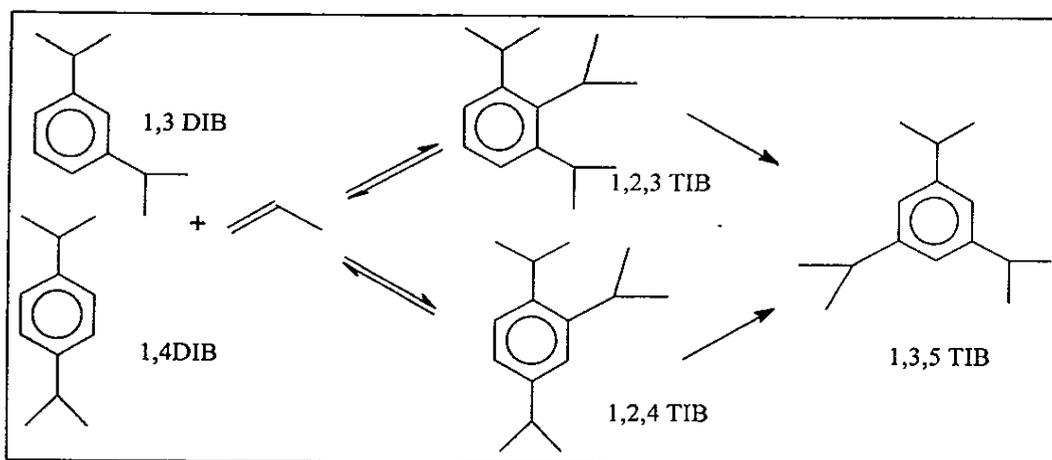


Figura 6 Productos de reacción del 1,3DIB y 1,4DIB con Propileno

De tal modo la reacción de alquilación de Benceno con Propileno se resume en la formación de 4 productos principales : el cumeno o isopropilbenceno, el 1,4 DIB, el 1,3 DIB y el 1,3,5 TIB. (Figura 7)

En cuanto a las reacciones secundarias que involucran la oligomerización del propileno se proponen 8 productos principales, ver Figura 8A y 8B. Vale la pena mencionar que todas esta predicciones serán corroboradas finalmente por la experimentación.

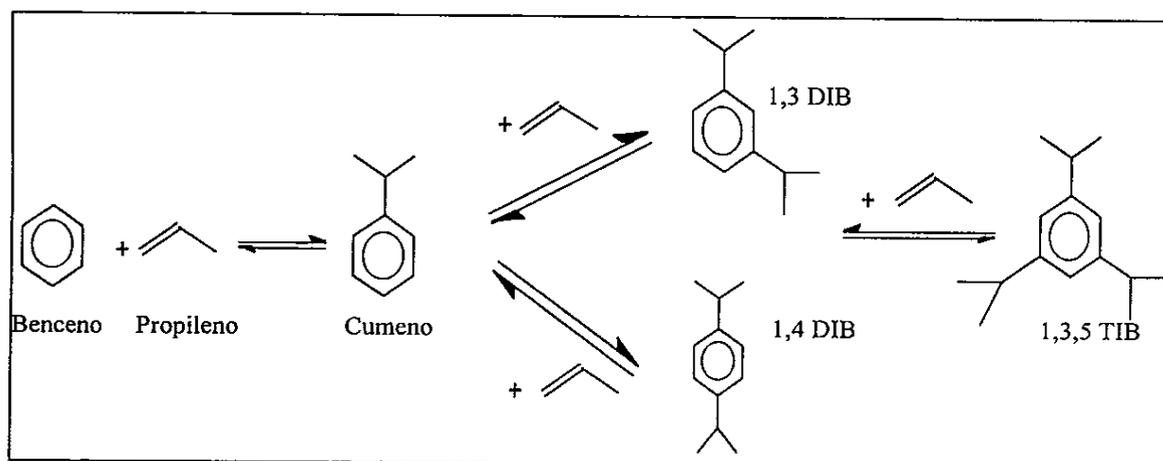


Figura 7 Principales productos de alquilación del Benceno con Propileno

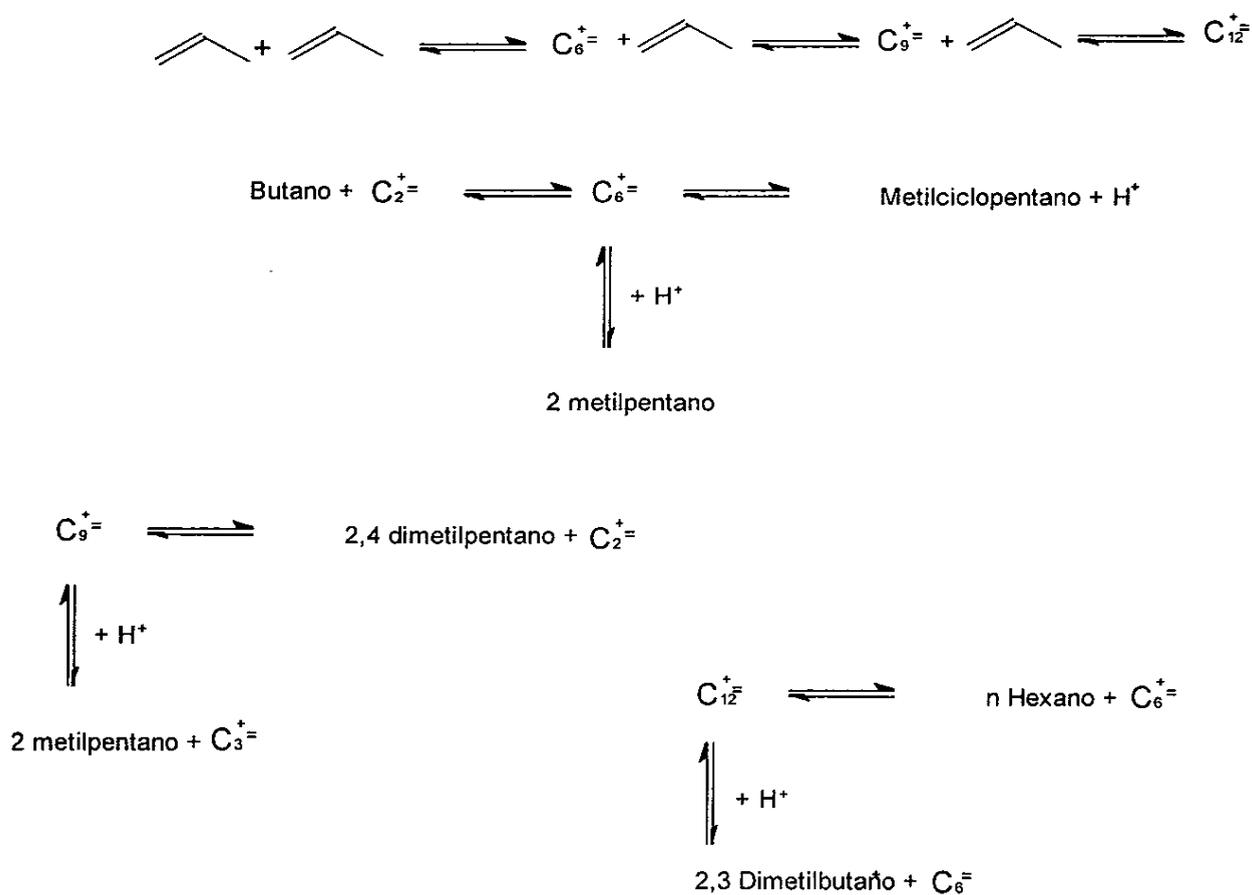


Figura 8A Principales productos secundarios que involucran la oligomerización del propileno

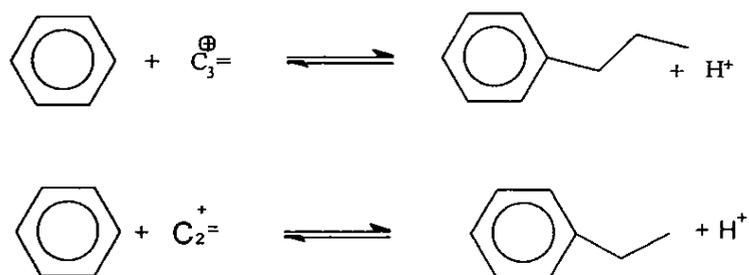


Figura 8B Principales productos secundarios que involucran la desproporcionación de los oligómeros de propileno

III.2 Estudio Termodinámico

El estudio termodinámico del sistema complejo de reacciones se realizó tomando en consideración los esquemas mostrados en las Figuras 7 y 8, donde se identifican 4 productos mayoritarios en la reacción de benceno con propileno y 8 en la reacción del propileno con propileno.

El presente estudio tiene como objetivo primordial el encontrar las condiciones de temperatura y presión a las cuales, desde el punto de vista termodinámico, la formación de cumeno se verá favorecida con respecto a todas los demás productos secundarios que se presenten.

Para alcanzar tal objetivo fue necesario realizar un mapeo termodinámico de la reacción, esto es, evaluar en función de uno o varios parámetros termodinámicos la factibilidad de que una reacción se lleve a cabo o no. De tal modo se utilizó la constante de equilibrio (K) como parámetro para medir dicha factibilidad y por consiguiente elaborar el mapeo termodinámico del sistema complejo de reacciones. Por tanto resulta obvio que su cálculo adecuado representó la pieza angular de todo el estudio.

III.2.1 Evaluación de las constantes de equilibrio de los productos de reacción

Consideremos la reacción en equilibrio en fase vapor del tipo :



(Forma generalizada de todas las reacciones descritas en la sección III.1.2)

Dado que nos encontramos en el equilibrio

$$\begin{aligned} \overline{\Delta G} &= 0 & \overline{G}_{\text{productos}} - \overline{G}_{\text{reactivos}} &= 0 & \overline{G}_C - \overline{G}_A - \overline{G}_B &= 0 \\ (\overline{G}_C - G_C^\circ) - (\overline{G}_A - G_A^\circ) - (\overline{G}_B - G_B^\circ) &= G_A^\circ + G_B^\circ - G_C^\circ \\ \Delta G_C &- \Delta G_A &- \Delta G_B &= \Delta G^\circ \end{aligned} \quad (1)$$

ΔG° = Cambio de la energía libre de Gibbs de la reacción al estado de referencia.

Sabemos que :

$$dG = VdP - SdT \quad (2)$$

Si fijamos que las condiciones del estado de referencia es el estar a la misma temperatura que la mezcla reactiva $dT \rightarrow 0$.

$$dG = VdP \quad \int_{G_i^\circ}^{G_i} dG = RT \int_{P_i^\circ}^{P_i} \frac{dP}{P}$$

$$G_i - G_i^\circ = RT \ln \left(\frac{P_i}{P_i^\circ} \right) = \Delta G_i \quad (3)$$

P_i = presión relativa del componente i en la mezcla reactiva

P_i° = presión relativa del componente i en el estado de referencia

Tomando las ecuaciones 1 y 3 obtenemos:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left[\frac{\left(\frac{P_C}{P_C^\circ} \right)}{\left(\frac{P_B}{P_B^\circ} \right) \left(\frac{P_A}{P_A^\circ} \right)} \right]$$

Si se consideran gases puros a 1 atmósfera de presión, obtenemos la ecuación 4 válida para gases ideales:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (4)$$

Tomando la ecuación 2 a presión constante tenemos:

$$dG = -SdT$$

$$\frac{d\Delta G}{dT} = -\Delta S^\circ = \frac{\Delta G^\circ - \Delta H_{RT}}{T}$$

Dado que $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_{RT}}{RT^2}$$

Integrando:

$$\ln \left(\frac{K_p}{K^\circ} \right) = \frac{1}{R} \int_{298}^T \frac{\Delta H_{RT}}{T^2} dT$$

$$\ln K_p = \ln K_p^\circ + \frac{1}{R} \int_{298}^T \left(\frac{\Delta H_{RT}}{T^2} \right) dT$$

$$\ln K_p = \frac{\Delta G^\circ_{298}}{298 * R} + \frac{1}{R} \int_{298}^T \left(\frac{\Delta H_{RT}}{T^2} \right) dT \quad (5)$$

donde:

$$\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta G_C^{\circ} - \Delta G_B^{\circ} - \Delta G_A^{\circ} \quad (6)$$

$$\Delta H_{RT} = \Delta H^{\circ}_R - \int_{298}^T C_p dT \quad (7)$$

$$\Delta H^{\circ}_R = \Delta H^{\circ}_C - \Delta H^{\circ}_A - \Delta H^{\circ}_B \quad (8)$$

$$C_p = C_{pC} - C_{pA} - C_{pB} \quad (9)$$

Las ecuaciones 6, 7, 8, 9 se evaluaron en base a métodos de contribución por grupo, ya que muchos de los datos de los compuestos contemplados no se encuentran reportados en la literatura.

Los métodos de cálculo de $C_p(T)$, ΔH°_R y ΔG°_{298} fueron:

1. Método de Thin, Duran y Ramalho¹⁴ $C_p(T)$
2. Método de Franklin, Verma y Doraiswamy¹⁴ ΔH°_R
3. Método de Krevelen y Chermin¹⁴ ΔG°_{298}

Dado que K es un parámetro que indica directamente la factibilidad de que una reacción se lleve a cabo o no, el haber resuelto la ecuación 5 fue lo que dio la pauta para conocer las condiciones que dan lugar a la mayor formación de cumeno y menor formación de compuestos secundarios.

Dada la complejidad que representa resolver la ecuación 5 por métodos convencionales de integración se utilizó el programa de cómputo Mathcad. Los resultados obtenidos y su análisis se presentan en las siguientes secciones.

III.2.2 Efecto de la temperatura en la propilación del benceno

Los resultados obtenidos para conocer la dependencia de la constante de equilibrio (K_p) en función de la temperatura se presentan en las gráficas numeradas del 1 al 4.

Las gráficas 1 y 2 muestran los valores de K_p para los productos de reacción de alquilación de benceno con propileno y los correspondientes productos secundarios a causa de la oligomerización y cracking o desproporción del propileno.

En base a estas gráficas se pudo hacer una predicción acerca de la factibilidad que se presenten los productos mencionados en las Figuras 7 y 8.

En la gráfica 1 se puede observar una tendencia generalizada a disminuir el valor de K_p conforme aumenta la temperatura, esto es, a medida que aumenta la temperatura todas las reacciones se ven menos favorecidas.

De cualquier modo la curva correspondiente al cumeno se encuentra por encima de las demás, lo cual se traduce en un claro dominio sobre todos los productos secundarios de alquilación, siendo el 1,3 DIB el segundo alquilado en mayor proporción.

En contraposición la gráfica 2 indica un constante aumento de los valores de K_p , conforme aumenta la temperatura (a excepción del MCP). De tal modo parece que los productos secundarios más favorecidos son: el n-hexano, y el 2,3 dimetilbutano, sin embargo su formación implica la existencia de un intermediario C_{12}^+ poco favorecido, por lo cual son descartados como productos secundarios mayoritarios (ver Figura 8).

Habiendo hecho esto, es notorio que los productos más importantes deberán ser el 2 metilpentano y el butano, puesto que presentan valores de K_p más altos a los demás a cualquier temperatura, y su formación implica la existencia de un intermediario C_6^+ relativamente favorecido.

La gráfica tres presenta las curvas correspondientes a los productos de alquilación del benceno y las de los principales productos secundarios de la oligomerización del propileno .

Una vez más la interpretación de los valores de K_p pueden resultar engañosos al sugerirnos que la formación de butano y 2 metilpentano es más favorecida que la de cumeno. Sin embargo debemos recordar que los dos primeros productos requieren la existencia de un intermediario C_6^+ relativamente favorecido. En cambio la formación de cumeno requiere la presencia de Benceno y propileno, 2 reactivos presentes a concentraciones mucho mayores a cualquier intermediario en todo el reactor.

Por ende se puede concluir que aunque los valores de K_p para el cumeno son menores a los presentados por el 2 metilpentano y el butano, su formación será ampliamente favorecida sobre ellos.

Si bien es cierto que la reacción de formación de cumeno se ve favorecida a cualquier temperatura sobre todos los demás productos secundarios, este efecto se acentúa en el rango de temperaturas entre 310 y 400°C.

Este hecho es más claro en la gráfica 4 donde se han unido todas las reacciones en un rango de temperaturas entre 310 y 430°C.

Siguiendo el criterio de buscar los valores de K_p mayores, es entonces obvio que la termodinámica recomienda trabajar en un rango de experimentación entre 320°C y 360°C, donde los valores de K_p para el cumeno son positivos mayores a 1 y por lo menos 2 veces más grandes a los valores de K_p para el 1,3DIB.

Debe notarse que lo dicho anteriormente no significa que en el intervalo propuesto los productos secundarios no se presenten, sino que en teoría se deben presentar en mucho menor proporción al cumeno.

La temperatura exacta de experimentación requirió un cálculo que indicara en términos de conversión de benceno la influencia de la presión y reacciones secundarias (Capítulos III.2.3 y III.2.4).

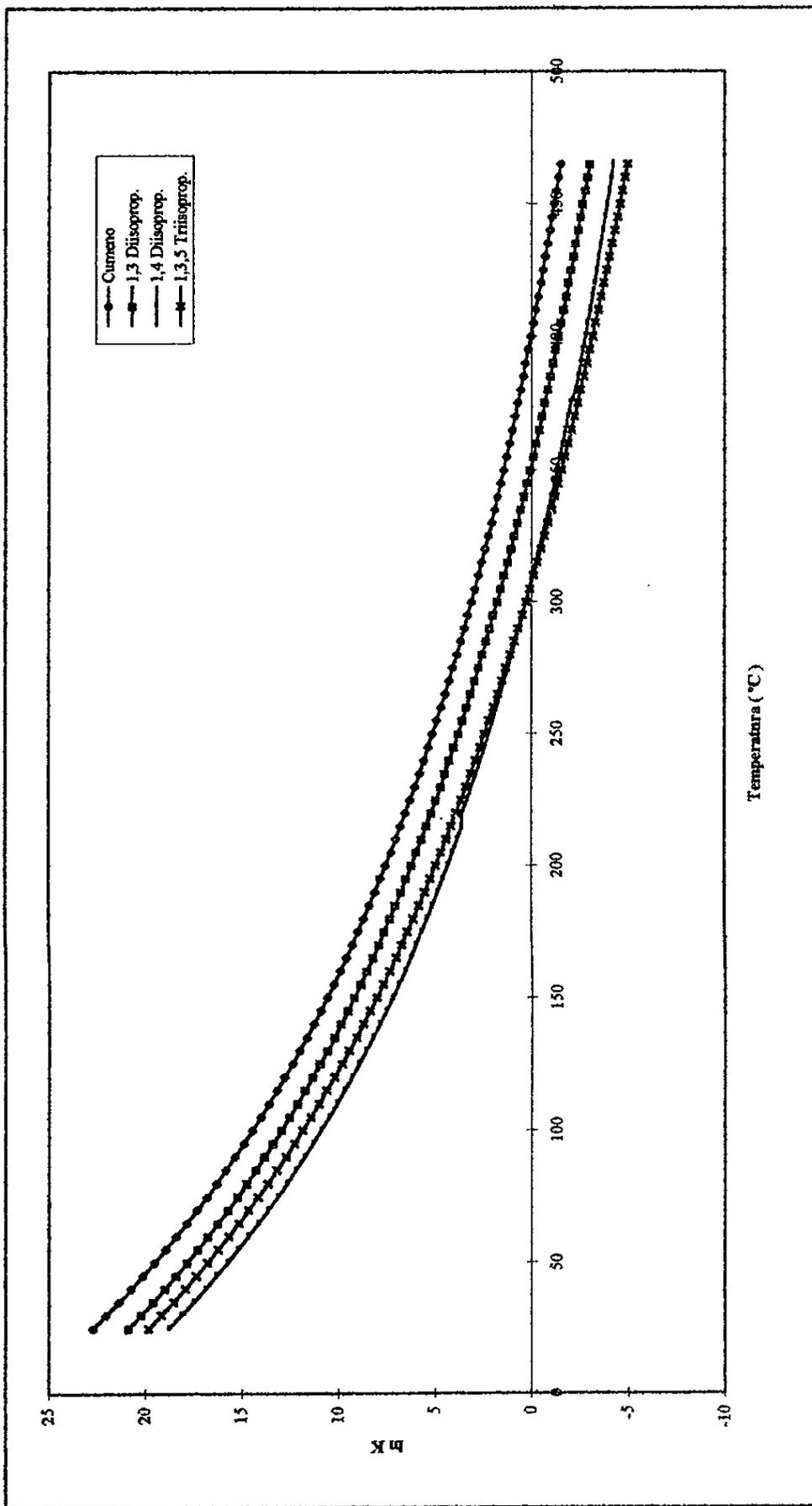


Gráfico 1 Cálculo Termodinámico de los productos de alquilación del Benceno con propileno

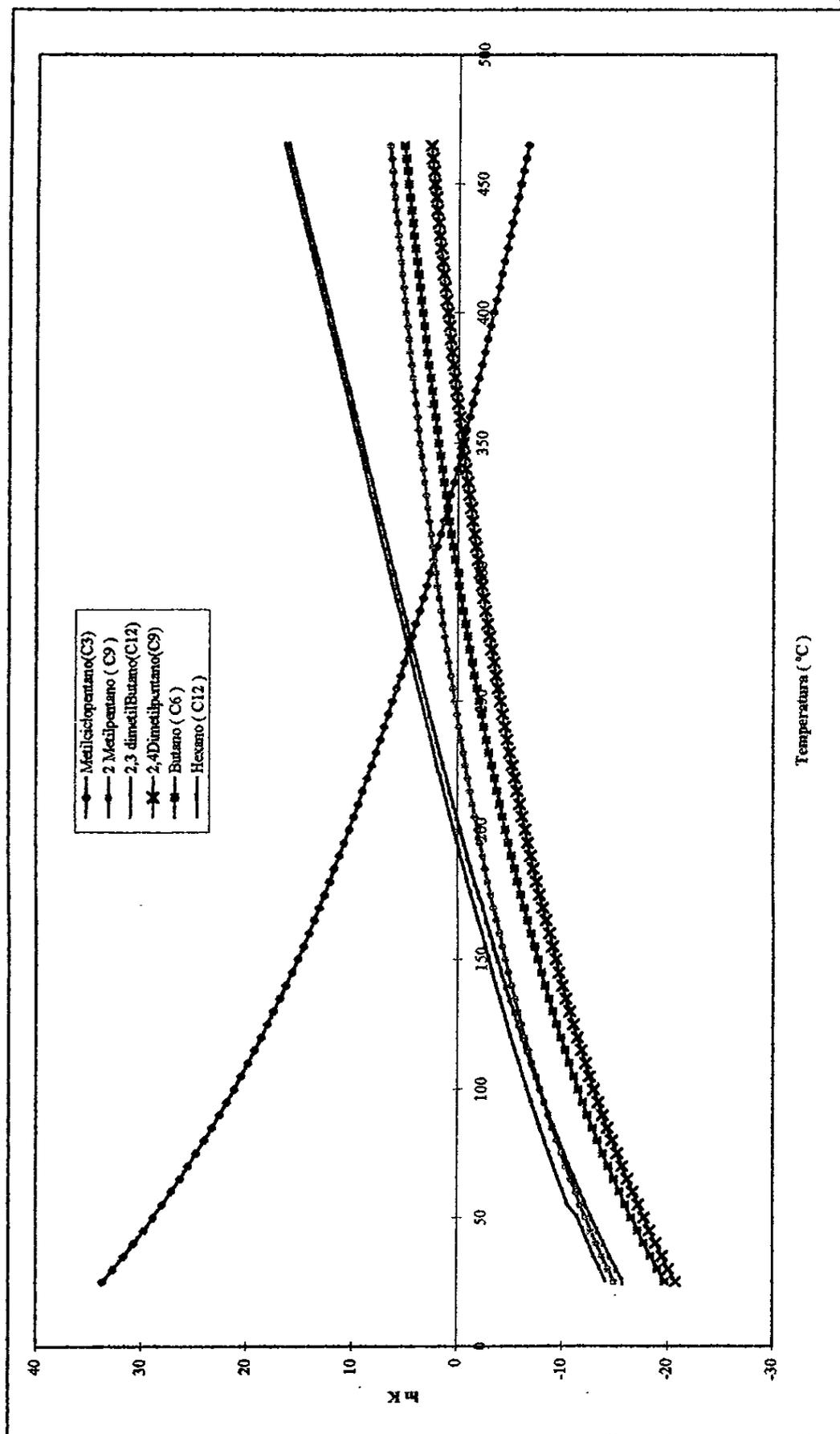


Gráfico 2 Cálculo Termodinámico de los productos secundarios que implican la oligomerización del propileno.

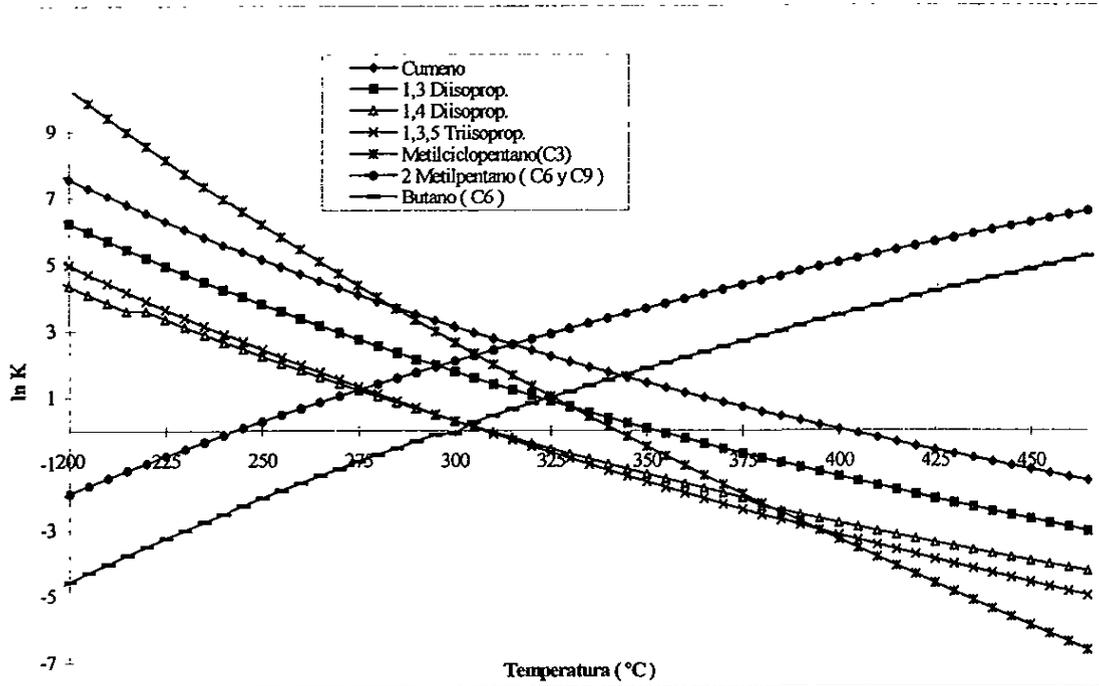


Gráfico 3 Cálculo Termodinámico de la reacción de alquilación del Benceno.

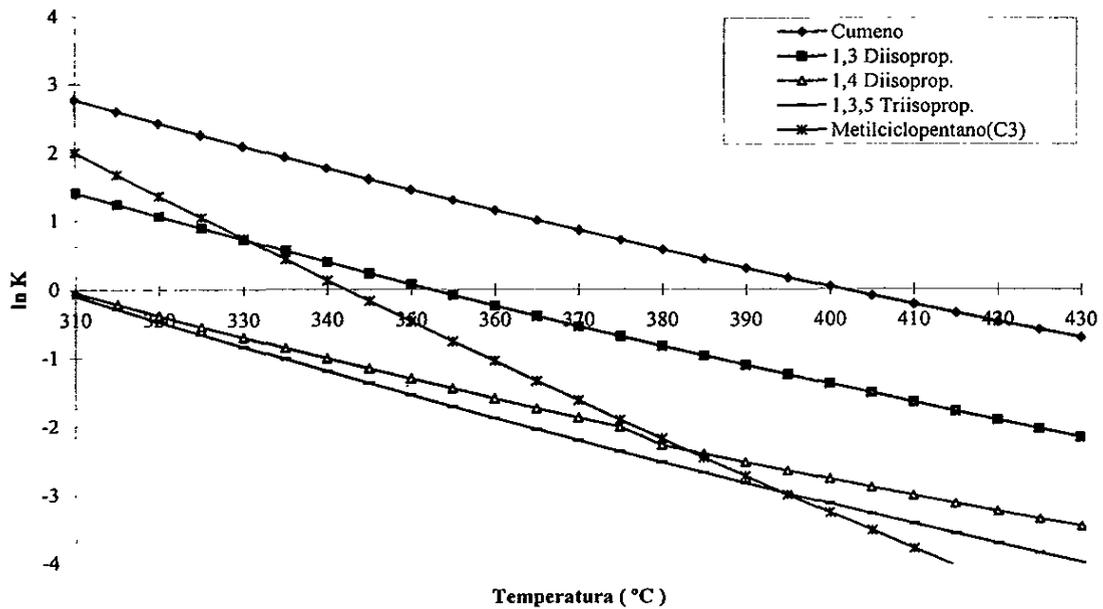


Gráfico 4 Cálculo Termodinámico de la Reacción de alquilación del Benceno.

III.2.3 Efecto de la presión en la propilación del benceno

Las gráficas 1 a la 4 presentadas en la sección anterior fueron elaboradas a presión constante considerando comportamiento de gas ideal.

Con el fin de conocer el efecto de la presión sobre la formación de cumeno, a temperatura constante, se calculó la conversión de benceno al equilibrio con los valores de K_p a distintas presiones en el rango de temperaturas mencionado en la sección anterior. Las reacciones secundarias no fueron consideradas en este cálculo. Los resultados se presentan en la gráfica 5 donde se observa que a partir de 200 psi la presión deja de presentar un papel importante en la formación de cumeno.

Entre 120 y 200 psi el incremento de conversión por aumento de presión aunque mayor, es muy similar al presentado en intervalos de presión superiores a las 200 psi. En contraste aumentos de presión entre 15 y 80 psi aumentan drásticamente la formación de cumeno.

Por tales hechos se fija el rango de presión de operación entre 80 y 120 psi. Cualquier presión abajo del límite inferior repercutirá negativamente en la conversión, por su parte un aumento de presión arriba del límite superior no aumentará significativamente la conversión.

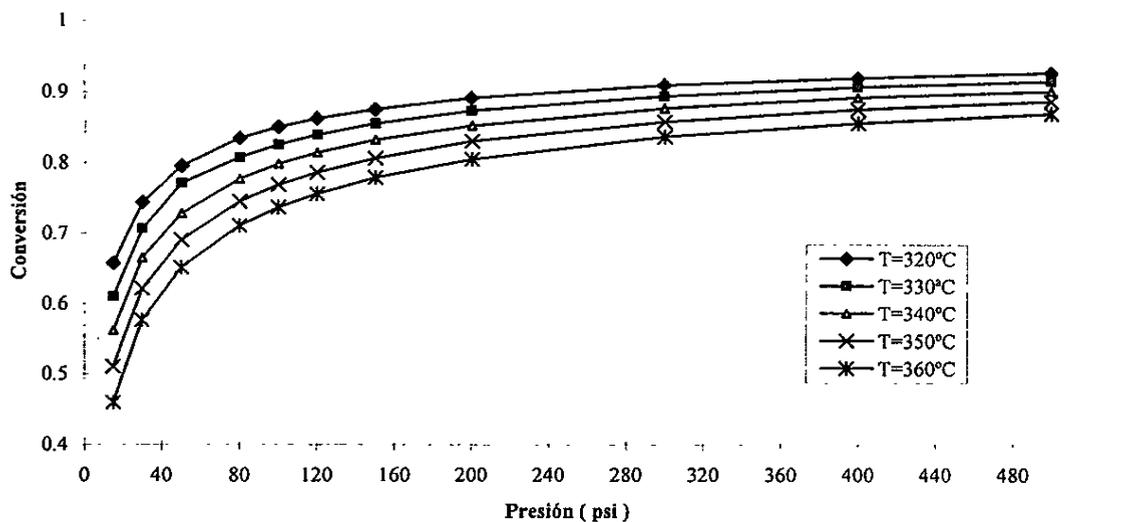


Gráfico 5 Efecto de la presión en la conversión de Benceno a Cumeno

III.2.4 Efecto de las Reacciones Secundarias sobre la propilación de Benceno

Si se realiza un cálculo de la conversión de benceno a cumeno en ausencia de reacciones secundarias para los rangos de temperatura y presión fijados en las secciones III.2.3 y III.2.4 se obtiene la gráfica 6 que indica que la máxima formación de cumeno corresponde a condiciones de reacción de 320°C y 120 psia de presión.

Si tomamos en cuenta todas las reacciones secundarias como una sola y consideramos que su única repercusión es el consumir propileno sin resultar en la formación de cumeno, tenemos entonces que las conversiones de benceno al equilibrio disminuyen en gran proporción.

Este efecto se ve en la gráfica 7 donde se considera desde un 20% de propileno consumido en reacciones secundarias hasta un 80 % como máximo.

De tal modo la termodinámica indica que la conversión máxima de benceno es de 62% y no debe ser menor al 20%. Estos valores corresponden al equilibrio.

Aunque al parecer las condiciones de operación mencionadas anteriormente corresponden al óptimo, en el laboratorio se explorará toda el área de condiciones de reacción comprendida entre 320°C-360°C y 80-120 psia.

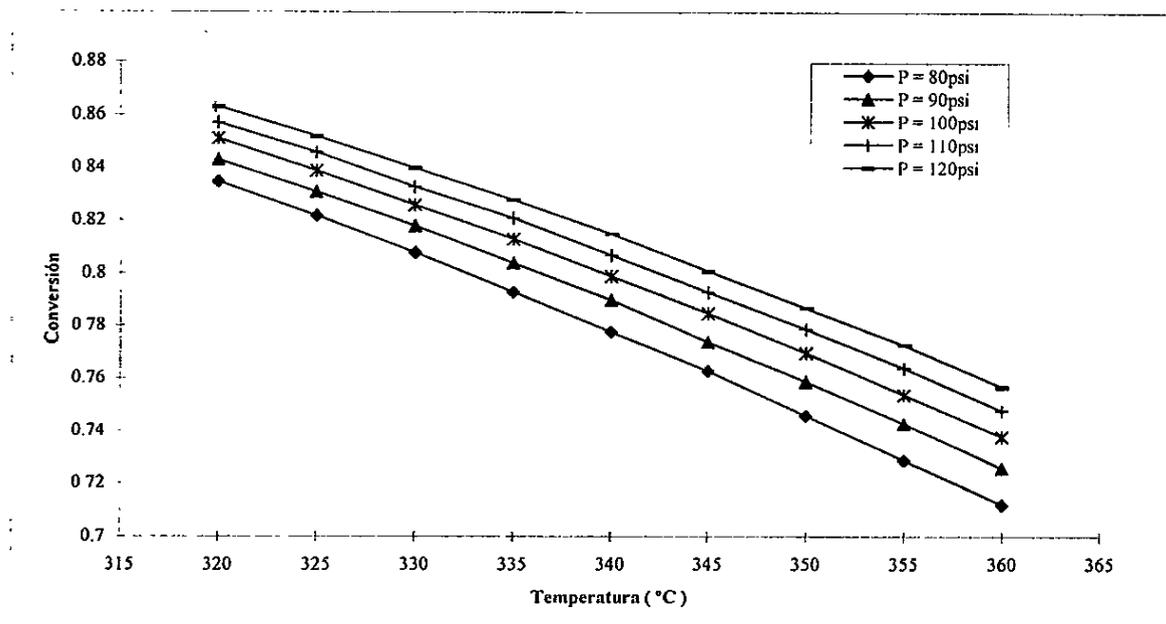


Gráfico 6 Conversión de benceno al equilibrio en ausencia de reacciones secundarias.

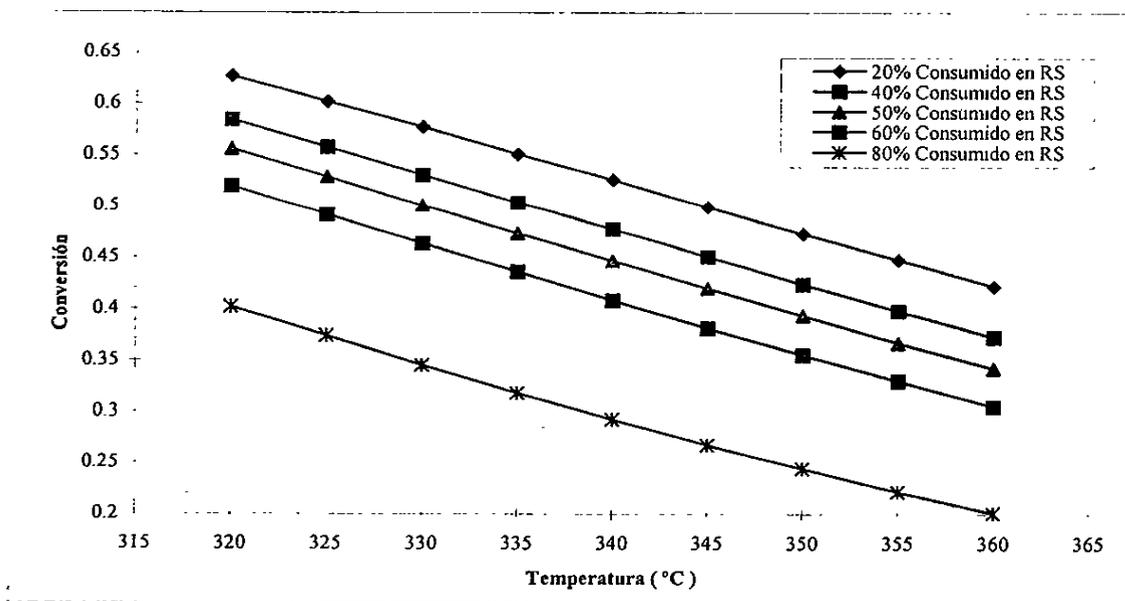


Gráfico 7 Conversión de benceno al equilibrio bajo la suposición de que solo hay una reacción secundaria, que tiene como única repercusión, el consumir propileno sin resultar en la formación de Cumeno.

IV.- Simulación

IV.1. Simulación de la propuesta inicial

En base a la propuesta inicial esquematizada en la Figura 2 (Sección I.3) se simuló en el programa ASPEN-Plus, la torre fraccionadora con la siguiente alimentación :

Tabla 3 Efluente utilizado para la simulación, correspondiente al 98% de un efluente típico de reactores de Reformación Catalítica de Naftas

Componente	Flujo (lbmol/h)	Fracción mol
Hidrógeno	9.23	0.00674
Metano	0.55	0.00040
Etano	1.81	0.00132
Propano	11.45	0.00836
n-Butano	6.94	0.00506
i-Butano	3.14	0.00023
n-Pentano	64.32	0.04695
i-Pentano	56.15	0.04099
n-Hexano	184.32	0.13454
n-Heptano	106.9	0.07744
n-Octano	42.77	0.03122
n-Nonano	11.16	0.00814
n-Decano	8.58	0.00626
Benceno	45.40	0.03314
Tolueno	161.07	0.11756
Xileno	267.97	0.19559
n-Propilbenceno	168.64	0.12309
n-Butilbenceno	125.67	0.09173
Ciclohexano	46.45	0.03390
Metilciclohexano	48.29	0.03525
Flujo Total (lbmol/h)	1369.99	

Condiciones de Operación

Domos	Presión	12.9 kg/cm ²	Temperatura	66° C
Alimentación	Presión	13.5 kg/cm ²	Temperatura	157.5° C
Fondos	Presión	13.98 kg/cm ²	Temperatura	217.8°

La simulación se realizó bajo 4 especificaciones:

- 1) Obtener una concentración de benceno en la corriente lateral correspondiente a la máxima presente en cualquier plato de la torre.
- 2) El gas seco debe contener únicamente : hidrógeno, metano, propano y muy poco butano.

- 3) El gas LPG debe contener : propano, butano y un poco de pentano.
- 4) La corriente de fondos debe contener todos los compuestos igual o más pesados que el pentano.

Las variables a modificar con el fin de cumplir las especificaciones fueron :

- 1) La relación de reflujo varió entre 0.5 y 10.
- 2) La relación de vaporización (DV:D)entre 0.01 y 0.99.
- 3) La presión de la columna desde 12 kg/cm² hasta 19 kg/cm².
- 4) El flujo de la corriente lateral 10- 500 lbmol/h.
- 5) El flujo de la corriente de fondos 100-1000 lbmol/h.
- 6) La corriente lateral se extraerá del plato que presente la mayor concentración de benceno y a su vez la menor concentración de aromáticos como el tolueno, xileno, propilbenceno y butilbenceno.

Los resultados de la simulación de la torre fraccionadora con la salida lateral se presentan en la tablas 4 y 5, y aunque cumplen con las con todas las especificaciones dadas debe notarse que la recuperación de Benceno con respecto a la alimentación no es mayor al 10%. De tal manera se agregó una especificación mas a satisfacer por el sistema propuesto en la Figura 2

- 5) La recuperación de benceno no debe ser menor al 90%, de otro modo la gasolina reformulada tendrá una concentración mayor al por ciento en volumen requerido, con lo cual no se cumplirá el objetivo de este trabajo.

Tabla 4 Condiciones de Operación de la fraccionadora con una salida lateral

```

Data file created by ASPEN PLUS Rel. 9.2-1
Run ID: UNACORR Item: FRAC2 Screen: Radfrac.Results
Condenser Duty          -1.922482E+06 BTU/HR
Molar Reflux Ratio      3.000000
Top Stage Temperature   40.684826 F
Top Stage Liquid Flow   115.667145 LBMOL/HR
Top Stage Vapor Flow    11.246845 LBMOL/HR
Reboiler Duty           1.742790E+07 BTU/HR
Molar Boilup Ratio     1.382550
Bottom Stage Temperature 506.901947 F
Bottom Stage Liquid Flow 1175.294312 LBMOL/HR
Bottom Stage Vapor Flow 1624.903564 LBMOL/HR

```

Tabla 5 Condición y composición de las corrientes de salida de la fraccionadora con una salida lateral.

		1	3	6	8	11
		LIQUID	VAPOR	LIQUID	LIQUID	LIQUID
Temperature	F	315.0	40.7	40.7	506.9	360.7
Pressure	PSI	280.0	266.0	266.0	273.0	271.3
Vapor Frac		0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
Mole Flow	LBMOL/HR	1313.9	13.2	27.3	1175.3	100.0
Mass Flow	LB/HR	132494.9	144.3	1569.7	122457.7	8353.3
Volume Flow	CUFT/HR	3219.9	226.8	42.7	3698.0	264.3
Enthalpy	MMBTU/HR	-37.1	-0.1	-0.7	-14.8	-4.9
Mole Flow	LBMOL/HR					
H2		9.23	8.77	0.27	0.00	0.20
METANO		0.55	0.41	0.12	0.00	0.03
ETANO		1.81	0.55	1.07	0.00	0.18
PROPANO		11.45	1.16	8.38	0.00	1.92
NBUTANO		6.85	0.16	4.63	0.00	2.06
IBUTANO		3.14	0.10	2.22	0.00	0.82
NPENT		64.32	0.10	10.63	21.04	32.56
NHEX		184.33	0.00	0.02	156.76	27.5
NHEPT		106.10	0.00	0.00	99.39	6.71
NOCTANO		42.77	0.00	0.00	41.42	1.35
NNONANO		11.16	0.00	0.00	10.98	0.19
NDECANO		8.58	0.00	0.00	8.50	0.08
BENCENO		45.41	0.00	0.00	40.47	4.93
TOLUENO		161.08	0.00	0.00	154.23	6.86
OXILENO		267.99	0.00	0.00	262.74	5.25
NPROBEN		168.66	0.00	0.00	166.52	2.14
NBUTHEX		125.68	0.00	0.00	124.86	0.82
CICLOHEX		46.45	0.00	0.00	42.44	4.02
METCIHEX		48.29	0.00	0.00	45.93	2.36

Corriente 1 Alimentación a la Fraccionadora. Corriente 3 Salida de Gas Seco.
 Corriente 6 Corriente de Gas LPG. Corriente 8 Corriente de Reformado.
 Corriente 11 Corriente Lateral extraída de la Fraccionadora

IV.2 Modificaciones a la propuesta inicial.

Dado que la 5ª especificación no se pudo cumplir modificando las variables de operación de la torre fraccionadora se hizo patente la necesidad de modificar la propuesta inicial mostrada en la figura 2, con el fin de obtener una mayor recuperación total de benceno. Las posibles modificaciones que se propusieron son:

- Sacar mas de una corriente lateral de la fraccionadora.
- Agregar un stripper a la fraccionadora, del cual se obtendrá la corriente lateral que alimente al reactor.
- Adicionar una segunda torre fraccionadora y obtener de esta la corriente de alimentación del reactor de alquilación.

IV.3 Simulación de las modificaciones propuestas.

Los incisos a y b parecían ser las opciones mas atractivas, pero los resultados de su simulación mostraron que no representan ninguna solución al problema planteado.

El stripper aunque es cierto que concentra la corriente lateral de Benceno hasta un 20 %, no recupera mas allá del 10 % ya mencionado anteriormente, por lo cual no es viable su instalación.

La extracción de dos, tres y hasta cuatro corrientes laterales recuperan aproximadamente un 25% del Benceno inicial a costa de una leve disminución en la concentración (Ver tablas 6 y 7). Los resultados de la simulación de extraer mas de cuatro corrientes no se presentan, sin embargo todos implican el secado de la torre y por tanto la salida de prácticamente toda la alimentación por las corrientes laterales.

Tabla 6 Condición y composición de las corrientes de salida de la fraccionadora con dos salidas laterales.

Display	1	3	6	8	11	12
	LIQUID	VAPOR	LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID
Temperature F	315.0	74.4	74.4	512.3	358.0	458.4
Pressure PSI	280.0	266.0	266.0	273.0	271.3	272.6
Vapor Frac	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Mole Flow	1313.9	13.2	23.5	1077.2	100.0	100.0
LBMOL/HR						
Mass Flow LB/HR	132494.9	204.6	1337.1	112997.6	8266.8	9688.8
Volume Flow CUFT/HR	3219.9	280.7	37.9	3410.2	264.5	299.5
Enthalpy	-37.1	-0.2	-1.5	-11.9	-5.0	-2.8
MMBTU/HR						
H2	9.23	8.82	0.23	0.00	0.18	0.00
METANO	0.55	0.44	0.08	0.00	0.03	0.00
ETANO	1.81	0.81	0.83	0.00	0.17	0.00
PROPANO	11.45	2.27	7.41	0.00	1.77	0.00
NBUTANO	6.85	0.41	4.45	0.01	1.96	0.02
IBUTANO	3.14	0.24	2.11	0.00	0.78	0.00
NPENT	64.32	0.24	8.33	13.54	35.76	6.46
NHEX	184.33	0.00	0.01	130.61	27.64	26.06
NHEPT	106.10	0.00	0.00	90.13	6.29	9.69
NOCTANO	42.77	0.00	0.00	38.78	1.20	2.80
NNONANO	11.16	0.00	0.00	10.42	0.16	0.59
NDECANO	8.58	0.00	0.00	8.12	0.06	0.40
BENCENO	45.41	0.00	0.00	35.26	4.85	5.30
TOLUENO	161.08	0.00	0.00	143.13	6.25	11.70
OXILENO	267.99	0.00	0.00	248.91	4.49	14.60
NPROBEN	168.66	0.00	0.00	158.63	1.76	8.27
NBUTHEX	125.68	0.00	0.00	119.51	0.64	5.53
CICLOHEX	46.45	0.00	0.00	37.73	3.87	4.86
METCIHEX	48.29	0.00	0.00	42.38	2.17	3.75

Nomenclatura Tabla 6

Corriente 1	Alimentación a la Fraccionadora.	Corriente 3	Salida de Gas Seco.
Corriente 6	Corriente de Gas LPG.	Corriente 8	Corriente de Reformado.
Corrientes 11 y 12	Corrientes Laterales extraídas de la Fraccionadora.		

Tabla 7 Condición y composición de las corrientes de salida de la fraccionadora con tres salidas laterales.

Display	1	3	6	8	11	12	13
	LIQUID	VAPOR	LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID
Temperature F	315.0	73.3	73.3	511.3	351.7	455.4	462.4
Pressure PSI	280.0	266.0	266.0	273.0	271.3	272.6	272.7
Vapor Frac	0	1	0	0	0	0	0
Mole Flow LBMOL/HR	1313.9	13.0	27.0	1063.8	70.0	70.0	70.0
Mass Flow LB/HR	132494.9	193.7	1554.2	111488.2	5684.6	6755.4	6818.9
Volume Flow CUFT/HR	3219.9	276.0	43.8	3363.7	184.6	208.9	210.4
Enthalpy MMBTU/HR	-37.1	-0.2	-1.7	-12.0	-3.7	-2.0	-1.9
Mole Flow LBMOL/HR							
H2	9.23	8.85	0.26	0	0.12	0	0
METANO	0.55	0.44	0.10	0	0.02	0	0
ETANO	1.81	0.77	0.93	0	0.11	0	0
PROPANO	11.45	2.11	8.15	0	1.20	0	0
NBUTANO	6.85	0.39	5.02	0	1.41	0	0
IBUTANO	3.14	0.22	2.36	0	0.55	0	0
NPENT	64.32	0.24	10.18	15.93	28.50	5.36	4.10
NHEX	184.33	0	0	129.87	19.09	18.20	17.16
NHEPT	106.10	0	0	88.56	3.88	6.66	7.00
NOCTANO	42.77	0	0	38.12	0.66	1.92	2.07
NNONANO	11.16	0	0	10.25	0.08	0.41	0.43
NDECANO	8.58	0	0	7.99	0.03	0.27	0.29
BENCENO	45.41	0	0	34.80	3.31	3.67	3.62
TOLUENO	161.08	0	0	140.75	3.69	8.05	8.59
OXILENO	267.99	0	0	244.93	2.36	10.03	10.68
NPROBEN	168.66	0	0	156.13	0.87	5.68	5.98
NBUTHEX	125.68	0	0	117.65	0.29	3.80	3.93
CICLOHEX	46.45	0	0	37.15	2.54	3.35	3.41
METCIHEX	48.29	0	0	41.67	1.30	2.58	2.74

Corriente 1	Alimentación a la Fraccionadora.	Corriente 3	Salida de Gas Seco.
Corriente 6	Corriente de Gas LPG.	Corriente 8	Corriente de Reformado.
Corrientes 11, 12 y 13	Corrientes Laterales extraídas de la Fraccionadora.		

De tal modo es obvio que la respuesta al problema no se encuentra en las variables de operación de la fraccionadora o en la implementación de accesorios a la misma. Debemos estar conscientes que dicha torre es una despuntadora diseñada para eliminar los compuestos ligeros contenidos en el efluente de reactores de la Reformadora Catalítica y por tanto será difícil que cumpla con las especificaciones que se le impusieron. El equilibrio físico indica que la única forma en que esta misma fraccionadora pueda recuperar el benceno estipulado será si removemos de la alimentación todos los compuestos ligeros desde el hidrógeno hasta el propano.

Dado que la composición de fondos de la fraccionadora en ausencia de corrientes laterales es precisamente esta composición ideal de la que hablamos, es obvia la necesidad de una segunda torre fraccionadora para cumplir con nuestro objetivo (modificación C).

El siguiente capítulo se desarrollará exclusivamente el dimensionamiento de la segunda torre. Por tanto la propuesta inicialmente planteada como la Figura 2 se modifica dando lugar a la Figura 9.

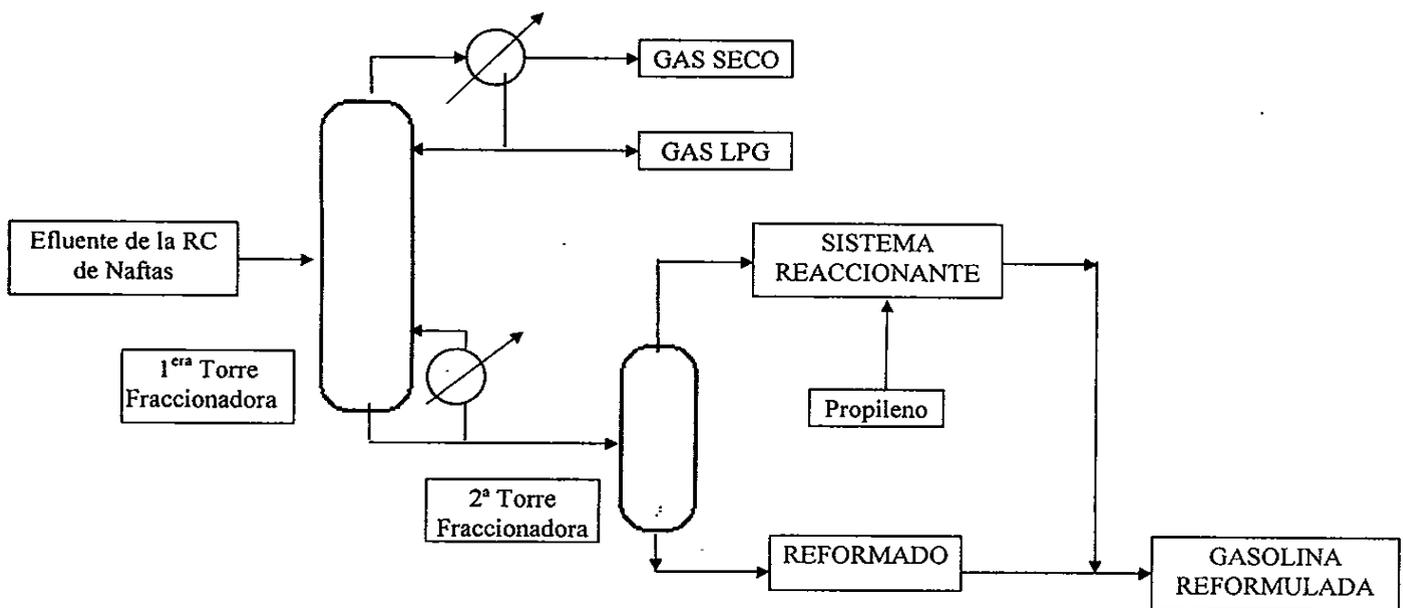


Figura 9 Propuesta preliminar para la modificación de la Reformadora Catalítica de Naftas

IV.4 Dimensionamiento de la 2ª torre

El dimensionamiento de la segunda torre se basó en las 5 especificaciones mencionadas en la sección IV.1 y en una sexta que contempla la adición del sistema reaccionante y tiene como propósito impedir la reacción de otros aromáticos distintos al benceno con el propileno.

- 6) El contenido de aromáticos como el tolueno, xileno, propilbenceno y butilbenceno debe ser menor al 0.2% en volumen en la corriente de domos.

En función de simulaciones hechas a distintas condiciones de operación se logró encontrar las tendencias de la concentración y recuperación de Benceno con respecto al número de platos de la torre y al plato de alimentación de la misma, tanto en domos como en fondos. Las variables que se modificaron en la fraccionadora son las mencionadas en la sección IV.1., en cuanto a la segunda torre los parámetros variados fueron:

- 1) La relación de reflujo varió entre 0.5 y 15.
- 2) La presión de la columna se modificó entre 12 kg/cm² - 19 kg/cm².
- 3) El flujo de la corriente de domos entre 100-1000 lbmol/h.

Los resultados de dichas simulaciones dieron lugar a las gráficas 8 a la 12.

El gráfico 12 implica que la influencia del número de platos en la concentración de benceno en domos puede ser contrarrestada fácilmente mediante las condiciones de operación. Por tal motivo el parámetro de diseño de la torre se limita a la cantidad de benceno que deseemos recuperar.

El gráfico 9 hace palpable que solo 8 compuestos sufren variaciones en concentración si modificamos el número de platos de la 2ª torre, de los cuales únicamente 2 son aromáticos el benceno y el Tolueno.

Los gráficos 10 y 11 indican que la recuperación de Benceno depende directamente del número de platos, llegando a su valor límite alrededor de los 31 platos.

El gráfico 8 hace notorio que la recuperación en una torre de platos dada puede incrementarse con solo modificar el plato de alimentación.

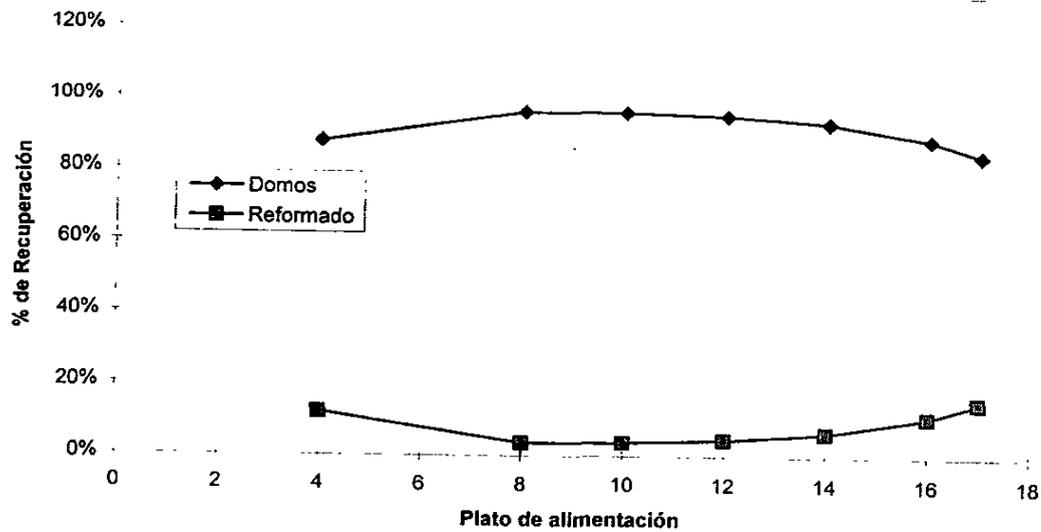


Gráfico 8 Influencia de la localización del plato de alimentación en la recuperación total de benceno

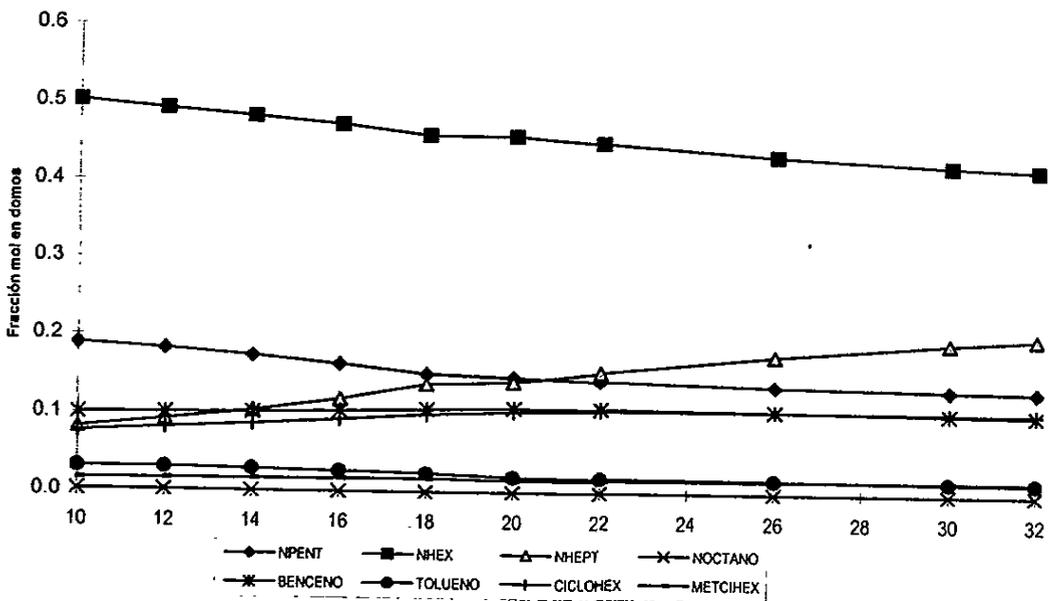


Gráfico 9 Influencia del número de platos en la torre sobre la composición en Domos

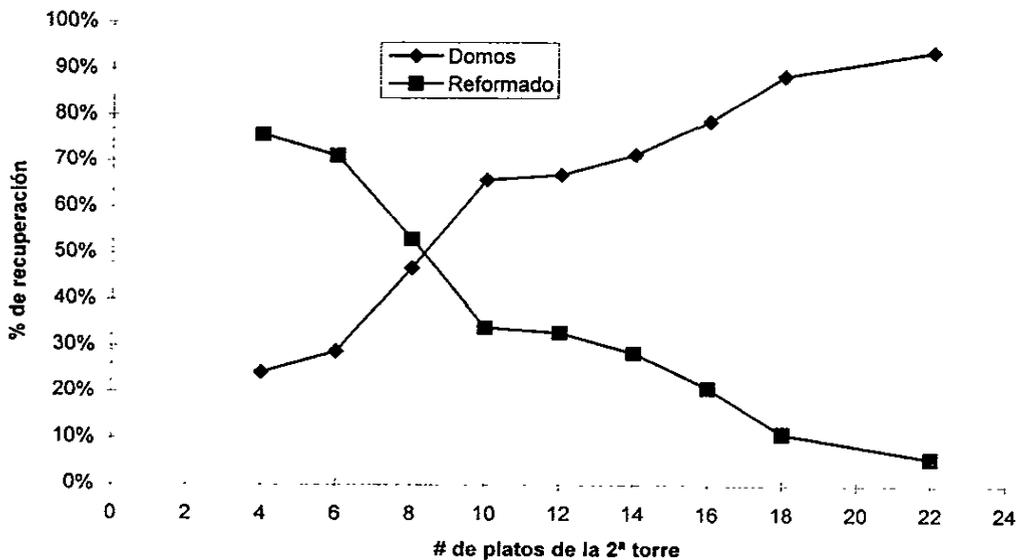


Gráfico 10 Influencia del número de platos en la 2ª torre sobre la recuperación total de Benceno

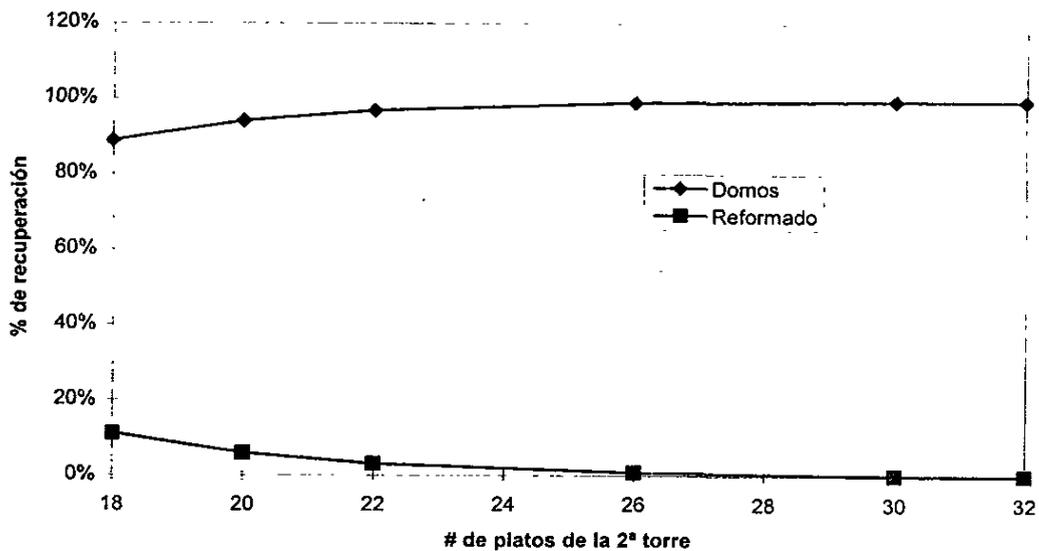


Gráfico 11 Influencia del número de platos en la 2ª torre sobre la recuperación total de Benceno (Continuación)

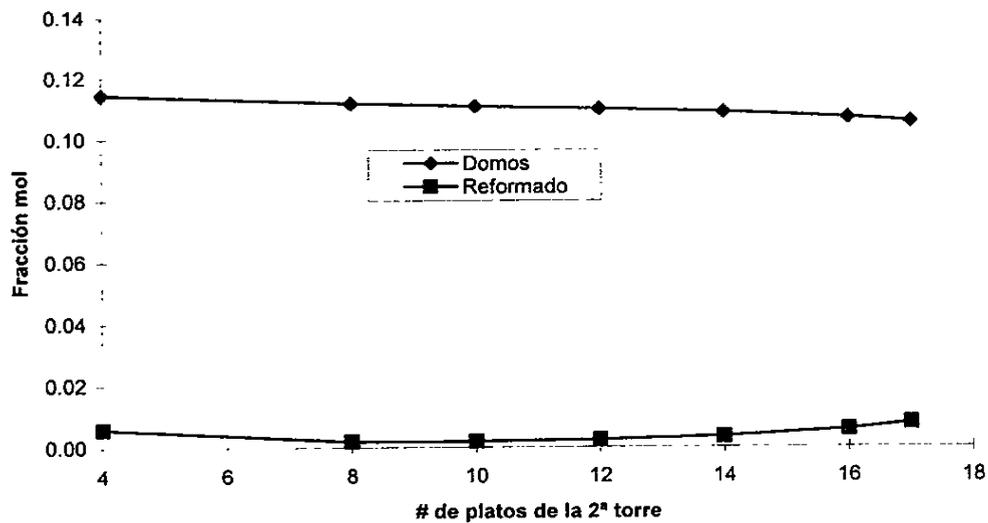


Gráfico 12 Influencia del plato de alimentación en la concentración de benceno en Domos.

De tal modo una torre de aproximadamente 18 platos, alimentada en el plato 8 será capaz de recuperar el 95% del benceno alimentado a la fraccionadora, con una concentración del 10% aproximadamente. Los flujos, perfiles de concentración a través de la torre y las condiciones de operación se presentan en las Tablas 8, 9 y 10.

Tabla 8 Condición y composición de las corrientes de salida de la segunda torre de destilación.

Data file created by ASPEN PLUS Rel. 9.2-1

Run ID: TORRE18P Item: STREAM-SUM Screen: Stream-Sum.Main

PLATO DE ALIMENTACIÓN

8

Display	1	3	6	8	55	56
	LIQUID	VAPOR	LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID
Temperature F	315.0	54.9	54.9	494.4	367.0	526.4
Pressure PSI	280.0	266.0	266.0	273.0	213.4	217.8
Vapor Frac	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Mole Flow LBMOL/HR	1313.9	12.7	26.0	1275.1	382.9	892.2
Mass Flow LB/HR	1.32E+05	171.8	1413.1	1.31E+05	33350.5	97559.5
Volume Flow CUFT/HR	3219.9	261.4	40.0	3948.9	1064.9	2783.9
Enthalpy MMBTU/HR	-37.1	-0.2	-1.6	-20.0	-21.1	-0.1
Mole Flow LBMOL/HR						
H2	9.2	9.0	0.3	0	0	0
METANO	0.5	0.4	0.1	0	0	0
ETANO	1.8	0.8	1.1	0	0	0
PROPANO	11.5	1.9	9.5	0	0	0
NBUTANO	6.9	0.4	6.3	0.2	0.2	0
IBUTANO	3.1	0.2	2.9	0	0	0
NPENT	64.3	0.1	5.8	58.4	58.4	0
NHEX	184.3	0	0	184.3	183.2	1.2
NHEPT	106.1	0	0	106.1	49.2	56.9
NOCTANO	42.8	0	0	42.8	0.4	42.4
NNONANO	11.2	0	0	11.2	0.0	11.2
NDECANO	8.6	0	0	8.6	0.0	8.6
BENCENO	45.4	0	0	45.4	43.7	1.7
TOLUENO	161.1	0	0	161.1	0.8	159.3
OXILENO	268.0	0	0	268.0	0.3	267.7
NPROBEN	168.7	0	0	168.7	0.0	168.6
NBUTHEX	125.7	0	0	125.7	0.0	125.7
CICLOHEX	46.5	0	0	46.5	40.5	5.9
METCIHEX	48.3	0	0	48.3	6.1	42.2

Corriente 1	Alimentación a la Fraccionadora.
Corriente 3	Salida de Gas Seco.
Corriente 6	Corriente de Gas LPG.
Corriente 8	Corriente de Fondos de la Fraccionadora.
Corriente 55	Corriente de Domos de la 2ª Torre
Corriente 56	Corriente de fondos de la 2ª Torre

Tabla 9 Condiciones de operación de la 1ª y 2ª torre Fraccionadora, correspondientes a la Figura 9**Condiciones de la 1ª Torre Fraccionadora**

Data file created by ASPEN PLUS Rel. 9.2-1
 Run ID: TORRE18P Item: FRAC2 Screen: Radfrac.Results
 Condenser Duty -1.654789E+06 BTU/HR
 Molar Reflux Ratio 3.000000
 Top Stage Temperature 54.865242 F
 Top Stage Liquid Flow 116.349731 LBMOL/HR
 Top Stage Vapor Flow 12.737774 LBMOL/HR
 Reboiler Duty 1.694647E+07 BTU/HR
 Molar Boilup Ratio 1.210753
 Bottom Stage Temperature 494.385773 F
 Bottom Stage Liquid Flow 1275.066772 LBMOL/HR
 Bottom Stage Vapor Flow 1543.790283 LBMOL/HR

Condiciones de la 2ª Torre Fraccionadora

Data file created by ASPEN PLUS Rel. 9.2-1
 Run ID: TORRE18P Item: B4 Screen: Radfrac.Results
 Condenser Duty -5.228597E+07 BTU/HR
 Molar Reflux Ratio 14.806544
 Top Stage Temperature 367.320648 F
 Top Stage Liquid Flow 5604.281250 LBMOL/HR
 Top Stage Vapor Flow 0.000000 LBMOL/HR
 Reboiler Duty 5.101173E+07 BTU/HR
 Molar Boilup Ratio 5.030667
 Bottom Stage Temperature 522.794861 F
 Bottom Stage Liquid Flow 892.266467 LBMOL/HR
 Bottom Stage Vapor Flow 4510.327148 LBMOL/HR

Tabla 10 Perfil de concentraciones en la segunda Torre Fraccionadora

Data file created by ASPEN PLUS Rel. 9.2-1

Liquid phase mole
fractions

Stage	METAN	ETAN	PROPAN	NBUTAO	IBUTAN	NPENT	NHEX	NHEPT	NOCTAN	NNONAN	NDECAN
1	0	0	0	0	0	0.152	0.460	0.139	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0.092	0.428	0.195	0.001	0	0
3	0	0	0	0	0	0.056	0.378	0.250	0.002	0	0
4	0	0	0	0	0	0.034	0.321	0.301	0.003	0	0
5	0	0	0	0	0	0.023	0.265	0.342	0.005	0	0
6	0	0	0	0	0	0.016	0.216	0.371	0.007	0	0
7	0	0	0	0	0	0.013	0.175	0.388	0.011	0	0
8	0	0	0	0	0	0.011	0.142	0.393	0.016	0	0
9	0	0	0	0	0	0.010	0.116	0.387	0.022	0	0
10	0	0	0	0	0	0.009	0.097	0.370	0.029	0.001	0
11	0	0	0	0	0	0.009	0.082	0.344	0.037	0.001	0
12	0	0	0	0	0	0.008	0.071	0.310	0.046	0.002	0
13	0	0	0	0	0	0.008	0.062	0.268	0.055	0.003	0.001
14	0	0	0	0	0	0.008	0.054	0.221	0.061	0.005	0.001
15	0	0	0	0	0	0.007	0.048	0.171	0.063	0.008	0.003
16	0	0	0	0	0	0.007	0.042	0.124	0.059	0.010	0.005
17	0	0	0	0	0	0.003	0.023	0.091	0.056	0.011	0.007
18	0	0	0	0	0	0.001	0.012	0.060	0.048	0.012	0.010

Stage	BENCEN	TOLUEN	OXILEN	NPROBE	NBUTHEX	CICLOHE	METCIHEX
1	10.7%	0.0021	0	0	0	0.100	0.018
2	10.5%	0.0054	0	0	0	0.113	0.027
3	9.8%	0.0092	0	0	0	0.119	0.038
4	8.9%	0.024	0.001	0	0	0.120	0.051
5	7.8%	0.039	0.001	0	0	0.115	0.063
6	6.7%	0.059	0.002	0	0	0.107	0.076
7	5.7%	0.082	0.005	0.000	0	0.098	0.087
8	4.8%	0.108	0.008	0.001	0	0.087	0.098
9	4.1%	0.137	0.014	0.001	0	0.076	0.106
10	3.5%	0.166	0.023	0.003	0	0.066	0.113
11	3.0%	0.196	0.038	0.006	0.001	0.057	0.117
12	2.6%	0.226	0.061	0.012	0.002	0.049	0.117
13	2.3%	0.253	0.094	0.023	0.004	0.041	0.114
14	2.0%	0.278	0.137	0.042	0.011	0.034	0.105
15	1.7%	0.296	0.188	0.072	0.027	0.028	0.091
16	1.5%	0.304	0.236	0.112	0.058	0.022	0.073
17	1.0%	0.299	0.275	0.148	0.087	0.015	0.062
18	0.6%	0.277	0.299	0.188	0.140	0.009	0.046

V Trabajo Experimental

V.1 Descripción de la Unidad Experimental

Como se mencionó en secciones anteriores los objetivos del presente trabajo de tesis son:

1. Escalar 50 veces la unidad experimental usada hasta el momento en el Laboratorio.
2. Validar las condiciones de reacción mediante un mapeo termodinámico del sistema complejo de reacciones.
3. Corroborar los resultados obtenidos a las condiciones de reacción fijadas por estudios precedentes y explorar la zona de experimentación marcada por el estudio termodinámico.

El capítulo III.2 referente al estudio termodinámico cubre satisfactoriamente el objetivo número dos al definir el rango de temperatura y presión en el cual la reacción de propilación de cumeno se verá ampliamente favorecida sobre cualquier producto secundario que pudiera presentarse.

Es en busca de satisfacer los objetivos 1 y 2 donde empieza el trabajo experimental, componente clave para el desarrollo de esta tesis.

Debe mencionarse que este trabajo es una pieza de un proyecto global vigente, por lo cual al inicio de la experimentación ya se contaba con un Equipo de Prueba de Catalizadores (EPC), esto es un equipo donde fuera posible determinar la actividad de la alúmina fluorada en la reacción de alquilación del benceno. (Ver Figura 10). Dado que la correcta obtención del objetivo uno giraba entorno a esta unidad EPC fue indispensable familiarizarse con esta antes de proponer cualquier modificación.

La unidad EPC entre otros aspectos se caracterizaba por:

1. Mantener flujos continuos de benceno y propileno en fase vapor. La alimentación del primero se lograba a través de la saturación de un gas inerte a condiciones de flujo, presión y temperatura conocidas y controladas por un saturador, posteriormente esta corriente de nitrógeno era alimentada al reactor. El propileno se alimentaba puro y en fase gas al reactor de la unidad EPC, a presiones no mayores a los 120 psig (presión máxima que puede dar el propileno a temperatura ambiente antes de condensarse). El flujo tanto de nitrógeno como de propileno se realizaba a través de medidores de flujo másico y controladores de flujo y presión comandados por un sistema de computo en línea con la unidad.
2. Contener un reactor isotérmico dotado de controles automáticos de presión y temperatura con los cuales manejaba temperaturas hasta de 450 °C de manera uniforme y reproducible.

3. Manejar relaciones molar propileno/benceno en un rango de 0.5 a 20, así como un $WHSV \leq 2 \text{ hr}^{-1}$.
4. Identificar los productos de reacción mediante el muestreo directo de los gases de salida del reactor y su posterior análisis en un cromatógrafo de gases HP6890 con columna capilar y válvula de muestreo automático. Dicho cromatógrafo está acoplado directamente a la salida del reactor.

Estos puntos y algunos otros que no vale la pena mencionar, representaron grandes ventajas para la fase experimental, pero a su vez dejaron ver grandes deficiencias asociadas al escalamiento en 50 veces el tamaño del reactor que contenía en ese momento la unidad EPC.

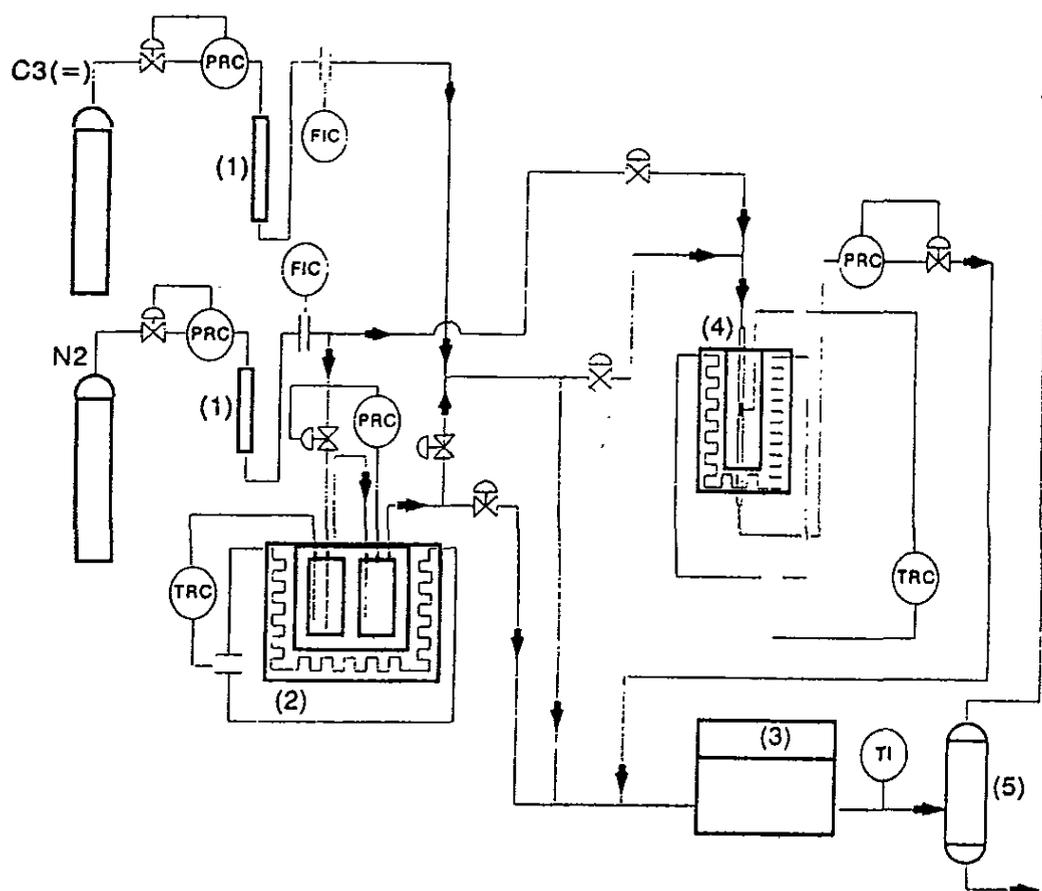


Figura 10 Equipo de prueba de catalizadores utilizado en estudios precedentes. 1) Secadores, 2) saturadores, 3) cromatógrafo de gases, 4) reactor, 5) separador de líquidos.

Entre las modificaciones mas importantes se hallaba la necesidad de reemplazar el método de alimentación de reactivos al EPC y por supuesto el cambiar el reactor y horno de calentamiento por uno de mayor capacidad. El cambiar el método de alimentación de reactivos respondía a la necesidad de manejar presiones de reacción mayores a los 120 psig y al alto volumen en flujo de alimentación de benceno que requería el nuevo reactor. De tal modo se decidió utilizar una mezcla de Nitrógeno- propileno al 15%, en lugar del propileno puro, con lo cual se pueden alcanzar presiones hasta de 600psig.

El benceno ya no se alimentó al EPC mediante la saturación de una corriente de nitrógeno, sino en fase líquida para posteriormente ser vaporizado antes de entrar al reactor.

El flujo de benceno líquido se controló con una bomba de alta presión y no mediante los controladores de flujo antes mencionados. De tal modo el benceno alimentado ya no dependió de la saturación de la corriente de nitrógeno sino únicamente de la capacidad de inyección de la bomba y de los requerimientos del experimento.

El reemplazo del reactor y el horno de calentamiento fue relativamente sencillo al solo plantear la necesidad de ser compatible con el EPC y de ser hechos bajo las especificaciones de sus análogos a baja escala. Eventualmente el problema fue resuelto sin mayores complicaciones.

El equipo de análisis (Cromatógrafo HP6890) no sufrió cambio alguno, excepto la inclusión de las curvas de calibración correspondientes a los compuestos de las Figuras 7 y 8 que no estuvieran presentes en su base de datos.

Por otro lado se diseño en base a opciones de operación del cromatógrafo un programa que muestreara automáticamente productos de reacción durante periodos de 12 horas.

Todas estas modificaciones dieron lugar al EPC utilizado durante la fase experimental, esquematizada de manera muy sencilla en la Figura 11. Es en este punto donde el objetivo uno se cumplió adecuadamente.

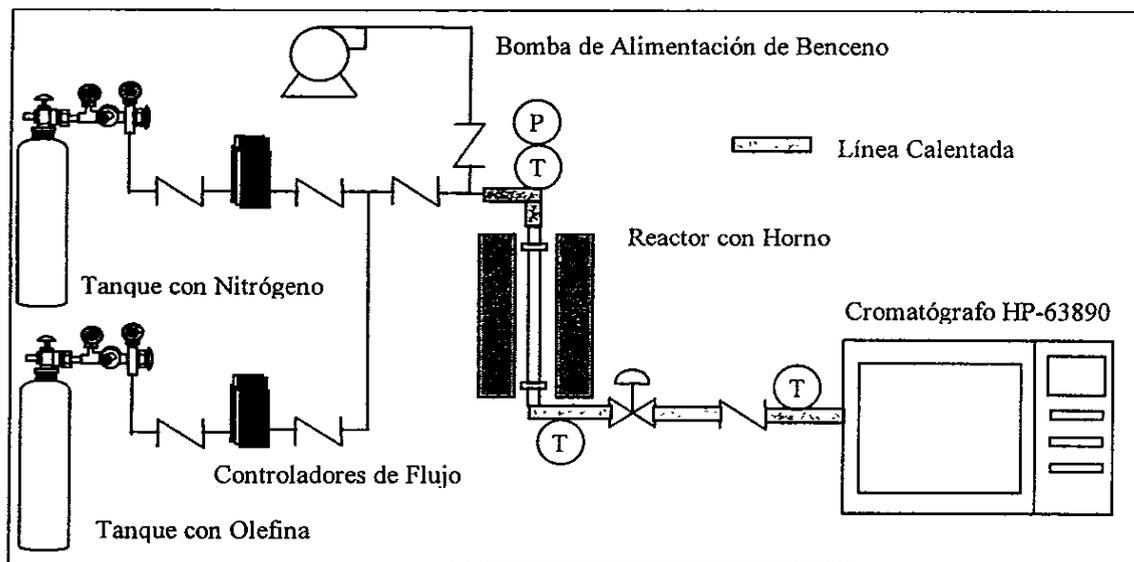


Figura 11 Equipo de prueba de catalizadores utilizado durante la fase experimental

V.2 Preparación del catalizador

El catalizador a utilizar en la reacción de propilación del benceno fue Alúmina fluorada al 15% en forma de pastillas. En la figura 12 se presenta el diagrama de flujo para la preparación de la alúmina fluorada, el tiempo aproximado de preparación del catalizador es de 5 días. Debe mencionarse que hasta ahora el catalizador se había hecho en forma de polvo y bajo un método distinto al utilizado en este trabajo, por lo cual fue necesario validar la efectividad de este último. Esto se logró comparando la caracterización del catalizador obtenido por la vía precedente ²¹ contra aquella correspondiente al catalizador obtenido por el nuevo método. Dicha comparación se hace en la sección V.3.

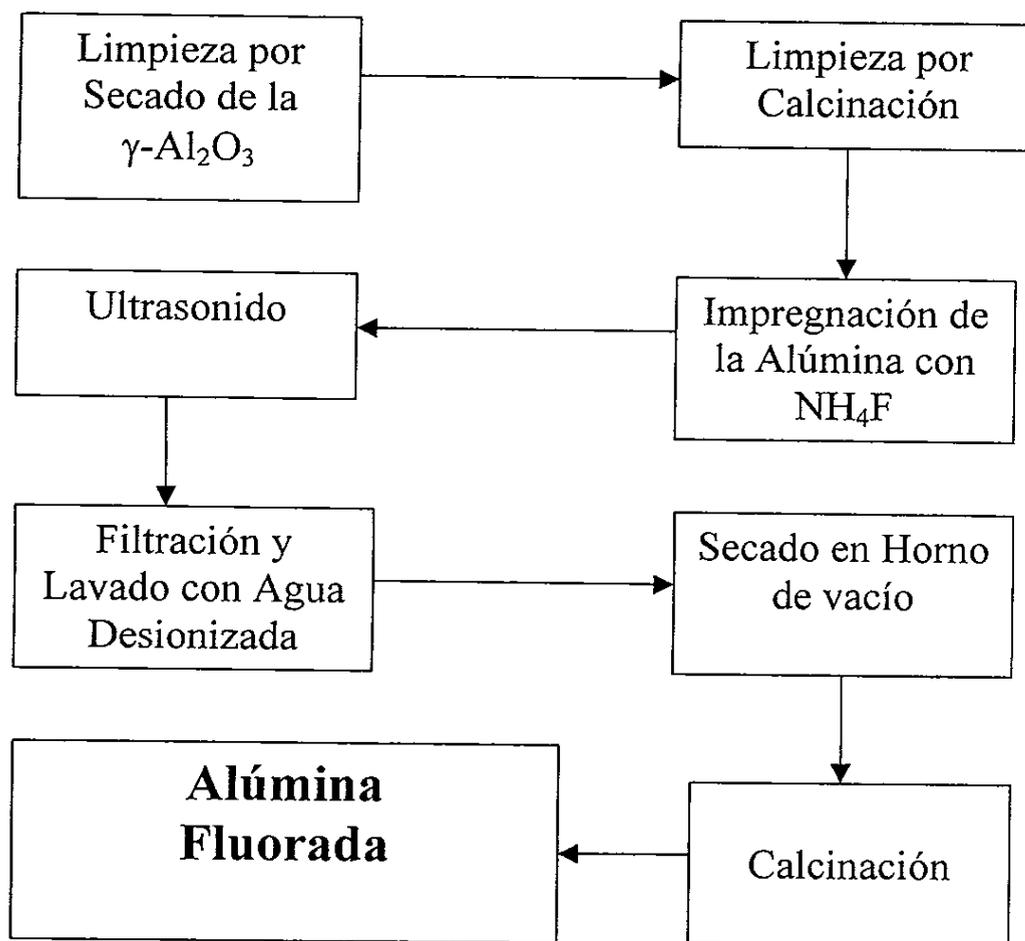


Figura 12 Diagrama de flujo para la preparación de alúmina fluorada.

V.3 Caracterización del Catalizador

Las características del catalizador que se desean conocer mediante el presente estudio se agrupan en tres bloques:

1. La naturaleza del catalizador, esto es la composición promedio del sólido.
2. Su estructura o arreglo.
3. Sus propiedades texturales.

La figura 13 intenta resumir estas características y sugiere tres rutas de estudio (A,B,C) para una adecuada caracterización del catalizador sólido, alúmina fluorada.

Todas estas rutas fueron exploradas con anterioridad en el Laboratorio²¹, sin embargo como ya se mencionó, la alúmina se preparaba bajo un método distinto por lo cual no se podía garantizar que el catalizador hecho mediante el nuevo procedimiento tuviera la misma composición, estructura y propiedades texturales que su precedente.

Por este motivo se busco validar el nuevo procedimiento de preparación con cierta agilidad, pero sin comprometer su seriedad. La validación se hizo siguiendo la ruta C de la figura 13A con un lote de alúmina fluorada hecho con el nuevo método de preparación, los resultados fueron satisfactorios al ser similares a los de catalizadores anteriores y se presentan en las siguientes secciones.

De igual manera esta caracterización se hizo a todos los catalizadores utilizados en la fase experimental antes y después de meterse al EPC con el fin de medir propiedades como área superficial, volumen de poro, distribución de tamaño de poro y acidez. Los resultados correspondientes a los catalizadores utilizados en la experimentación se presentan en la Capítulo VI.

Por último basta indicar que las pruebas de caracterización se hicieron en un equipo Autosorb1, de adsorción física y química, de la compañía Quantachrome. Las técnicas de caracterización que utiliza este equipo para la ruta C se describen brevemente en las siguientes secciones.

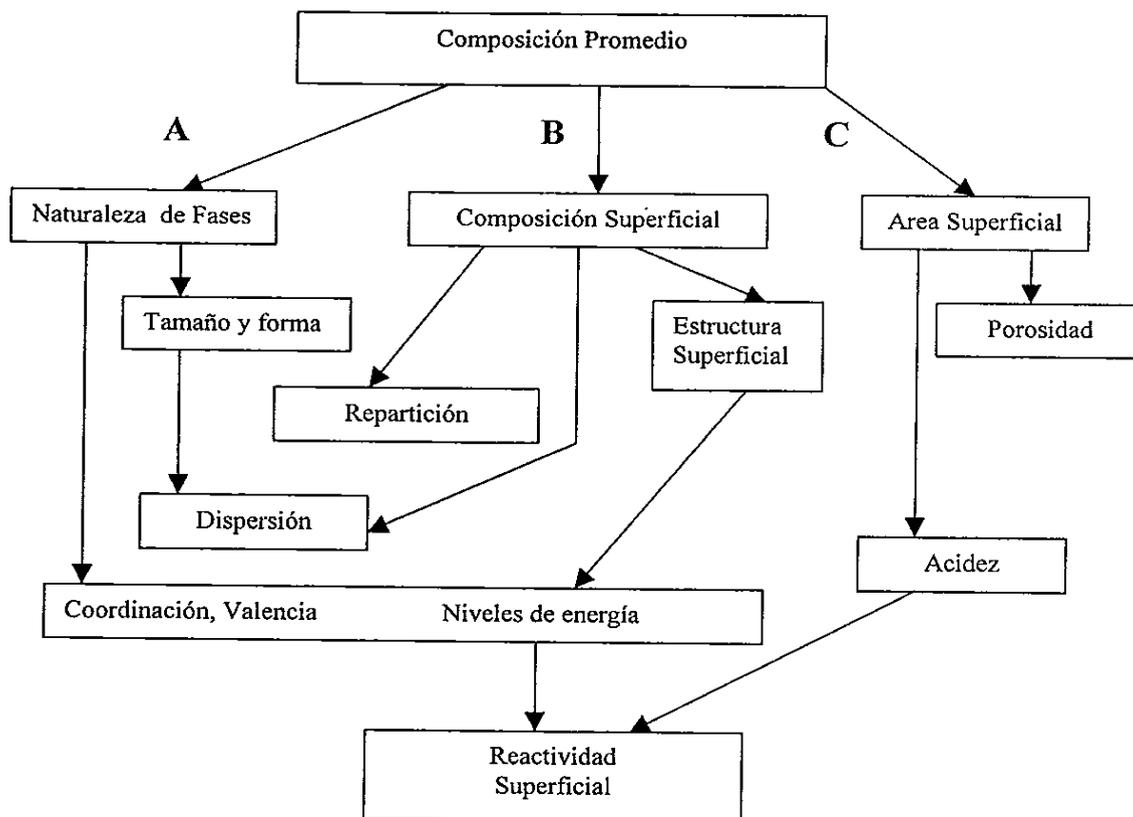


Figura 13A Esquema general para la caracterización de un catalizador sólido.

V.3.1 Determinación de área superficial y tamaño promedio de poro

Para la determinación de las propiedades texturales del catalizador se elaboró su isoterma de adsorción con nitrógeno gaseoso adsorbido al equilibrio, a una temperatura constante de -195.8°C (punto de ebullición del nitrógeno), en un intervalo de presiones relativas $0.0 \leq P/P_0 \leq 1.0$. Donde P es la presión inicial del gas y P_0 la presión de saturación del vapor a -195.8°C .

Aplicando el modelo BET multipuntos a esta gráfica es posible calcular el área superficial y el tamaño promedio de poros.

El modelo BET clásico se resume en la ecuación 10. Debe notarse que esta presenta una forma lineal, lo cual hace obvio que será válida únicamente en rangos donde la transformación BET y la P/P_0 presenten también

una tendencia lineal. Por lo general este comportamiento se cumple en un intervalo de presión relativa comprendido entre 0.05 y 0.3

$$\frac{P}{(P_0/P) / n} = \frac{(C-1)}{(C/N_m)} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{(C/N_m)} \quad (10)$$

Transformación BET = Pendiente* P/P₀ + Intersección

$C = \alpha$ Calor de adsorción N_m = número de moléculas requeridas para formar una monocapa

N = número de moléculas adsorbidas. P/P_0 = presión relativa

De tal modo tenemos que :

$$N_m = 1/(\text{Pendiente} + \text{Intersección}) \quad (11)$$

$$\text{Area superficial BET multipuntos} = N_m A = 4.35 V_m \quad (12)$$

A = Area transversal de una molécula adsorbida.

V_m = volumen de N_2 requerido para formar una monocapa

Es la ecuación 12 la que finalmente proporciona al área superficial del sólido. El tamaño promedio de poros se calcula a partir del volumen total de poros y del área superficial BET total, considerando que los poros tienen una estructura cilíndrica. De tal modo:

$$V = \pi D^2 L / 4 \quad A = \pi D L \quad V/A = D/4$$

$$\text{Diámetro promedio} = 4 \text{ Volumen total de nitrógeno adsorbido} / \text{Area Superficial BET} \quad (13)$$

A continuación se presentan los resultados obtenidos para los catalizadores preparados.

- | | |
|----------------------|---|
| 1. Método precedente | Transformación BET = 17.5* P/P ₀ + 0.1376 |
| | Índice de correlación = 0.999958 |
| 2. Nuevo Método | Transformación BET = 17.78* P/P ₀ + 0.1337 |
| | Índice de correlación = 0.999977 |

Tabla 11 Resultados obtenidos a partir de la adsorción de Nitrógeno sobre alúmina fluorada

Método utilizado para la preparación del catalizador	Area Superficial (m ² /g)	Volumen de poros con D ≤ 3550 Å (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poros (1*10 ⁻⁸ cm)
Anterior	193	0.403	83.45
Nuevo	194	0.416	85.67

V.3.2 Determinación de la distribución de tamaño de poro

La distribución de tamaño de poro se mide continuando el experimento de adsorción descrito en la sección anterior hasta que la presión de nitrógeno se aproxime al valor de saturación (1 atm, al punto de ebullición normal). Es en este punto donde todo el volumen de poros se llena con nitrógeno adsorbido y condensado.

Se establece entonces una isoterma de desorción, disminuyendo la presión relativa en pequeños intervalos y midiendo la cantidad de nitrógeno desorbido para cada decremento.

Esta isoterma de desorción en unión al modelo de gases Barrett Joyner & Halenda dará la pauta para el cálculo de la distribución de volumen de poros.

Dada la complejidad del modelo BJH solo se hará mención de la ecuación que hace posible el cálculo de volumen de poro en función de la presión relativa.

$$V_{pn} = [r_{pn} / (r_{kn} + 0.5 \cdot \Delta t_n)]^2 [\Delta V_n - \Delta t_n \cdot \Sigma \Delta C] \quad (14)$$

V_{pn} = volumen de poro n r_{pn} = radio n de poro. $r_{kn} = 4.15 / \log (P/P_0)$

$V_{\Delta m}$ = volumen de gas desorbido por una disminución en P/P_0

Δt_n = Reducción de Grosor de la capa de nitrógeno fisisorbida

Los resultados que se presentan a continuación muestran la distribución de volumen de poro. La tabla 12 y gráfico 13 son el reporte típico de la distribución acumulativa de poros que se obtiene del equipo Quantachrome. Analizando este reporte para cada catalizador se obtuvo la Gráfica 14 que muestra la distribución de poros en forma de porcentaje del total de volumen de poros correspondiente al intervalo de tamaño de poro indicado. Por ejemplo las primeras dos columnas de la gráfica 14 implican que aproximadamente el 10 % de los poros del sólido tienen un tamaño entre 30 y 50 Angstroms, De igual modo

aproximadamente el 2% de los poros del sólido tienen un volumen de poro entre 90 y 1900 Angstroms y así respectivamente.

Tabla 12 Distribución de tamaño de poro BJH Desorción. Reporte típico

Diámetro Å	Vol Poro [cc/g]	Dv(d) [cc/Å/g]	Ds(d) [m ² /Å/g]	Dv(log d) [cc/g]
36.6	1.33E-02	3.13E-03	3.42E+00	1.31E-01
46.64	6.96E-02	9.73E-03	8.34E+00	5.20E-01
61.71	3.47E-01	2.99E-02	1.94E+01	2.11E+00
89.13	4.07E-01	3.29E-03	1.48E+00	3.33E-01
151.74	4.14E-01	1.56E-04	4.12E-02	2.65E-02
1873.65	4.22E-01	5.23E-06	1.12E-04	6.98E-03

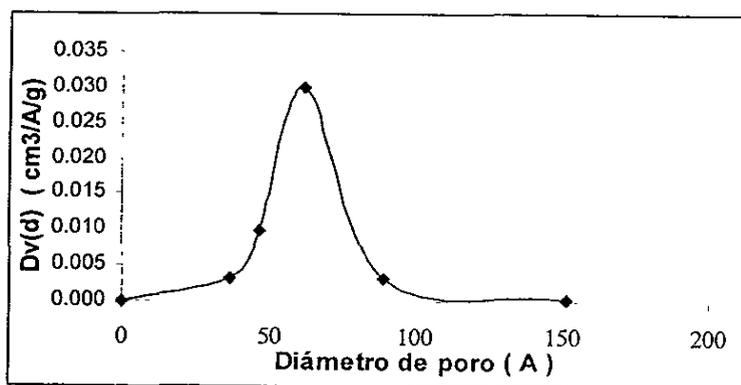


Gráfico 13 Distribución de tamaño de poro BJH Desorción. Reporte típico

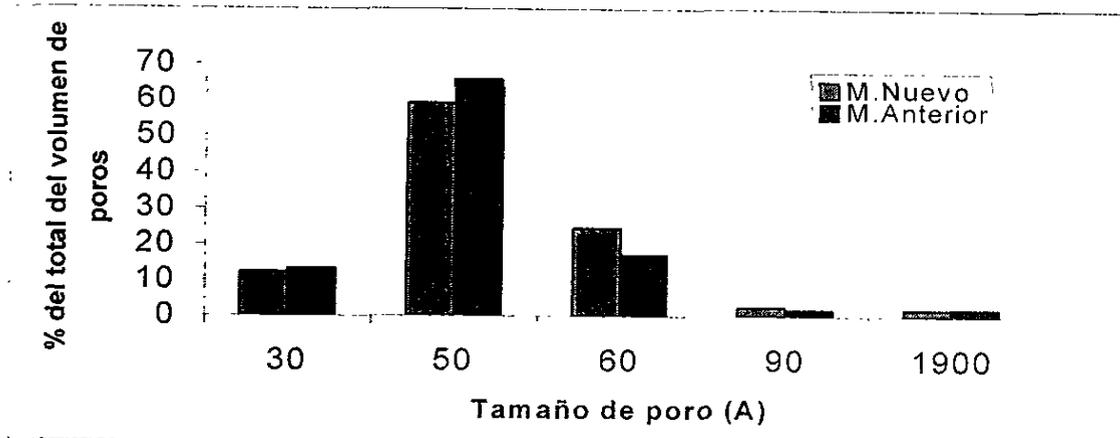


Gráfico 14 Comparación entre las Distribuciones de tamaño de poros del catalizador hecho con el nuevo método y el precedente.

V.3.3 Determinación de Acidez

La determinación de la acidez total o número total de sitios ácidos (NTSA) consta de tres pasos básicos: pretratamiento, elaboración de la isoterma y corrección de la contribución por fisisorción.

El pretratamiento consiste en estabilizar y limpiar la superficie del catalizador por analizar. La elaboración de la isoterma sigue un patrón similar a la de la isoterma de adsorción física, donde el catalizador es enfriado a la temperatura de adsorción para posteriormente adicionársele cantidades conocidas de NH_3 . El volumen adsorbido contra la presión de equilibrio dan lugar a la isoterma de adsorción correspondiente a la suma de NH_3 adsorbido química y físicamente.

Por lo tanto es necesario eliminar la contribución del gas fisisorbido al volumen total de gas adsorbido por la muestra. Esto se logra elevando la temperatura de adsorción hasta $0\text{ }^\circ\text{C}$ donde el fenómeno de quimisorción domina la fisisorción.

De tal modo la isoterma de adsorción que se obtiene con esta corrección es la correspondiente a la adsorción química de NH_3 , y es a partir de esta que se calcula la acidez total del catalizador.

Los resultados de acidez fueron:

Método utilizado para la preparación del catalizador	Acidez Total (μmol de NH_3 / g catalizador)
Anterior	364.0
Nuevo	378.2

Si analizamos los datos presentados en la tabla 11, gráfico 14 y los resultados de acidez de esta sección se hace evidente que el nuevo método de preparación de catalizador es capaz de reproducir las características texturales que proporciona el método anterior, por lo cual queda validado de manera satisfactoria.

Por tanto es factible usar el catalizador en pastillas durante la fase experimental en la unidad EPR. En la siguiente sección se detallará la zona experimental que fue explorada en función del estudio termodinámico.

V.4 Condiciones de Reacción

El trabajo experimental realizado en el Laboratorio de investigación de procesos se diseñó teniendo como finalidad el explorar la zona de experimentación fijada por el estudio termodinámico, corroborar los resultados de actividad obtenidos en estudios precedentes y de algún modo poner a prueba la estabilidad del catalizador.

Esta zona se extendía en un rango de temperatura entre los 320°C y los 360°C y un rango de presión entre los 80 y 120 psia. De tal modo se diseñaron 5 series de experimentos:

Serie I	Temperatura = 350°C	Presión = 100psia	T. Reacción = 8 hr
Serie II	Temperatura = 320°C	Presión = 120psia	T. Reacción = 8 hr
Serie III	Temperatura = 360°C	Presión = 80psia	T. Reacción = 8 hr
Serie IV	Temperatura = 350°C	Presión = 100psia	Prueba Larga Duración
Serie V	Temperatura = 350°C	Presión = 120psia	Prueba Larga Duración

Para las series I, II y III se preparó un solo lote de catalizador con el fin de que cualquier diferencia de actividad o selectividad que se presentará se debiera a el cambio de temperatura y presión. (Catalizador 1)

Las Series IV y V se hicieron con lotes distintos de catalizador (Catalizador 2 y 3 respectivamente).

Cabe mencionar que cada serie de experimentos implica cargar el reactor isotérmico con catalizador nuevo, verificar ausencia de fugas en el sistema EPC, pretratamiento del catalizador con nitrógeno con el fin de eliminar agua que pudiera absorber y adsorber del medio ambiente, calentamiento de las líneas del equipo mediante resistencias para evitar condensación de productos a la salida del reactor y entrada al cromatógrafo, tiempo mínimo de espera para obtener régimen permanente en el sistema de reacción, monitoreo constante del equipo para resolver problemas imprevistos y tomar muestras de los productos de reacción a tiempos predeterminados. Las variables que se mantuvieron constantes durante las 5 series de experimentos fueron

- Relación molar Propileno/Benceno = 0.605
- Concentración de Benceno a la entrada del reactor = 10 %
- El WHSV con respecto al benceno fue de aproximadamente 0.1282 g de C_6H_6 / g cat. h
- El porcentaje nominal de fluor a impregnar en el catalizador fue del 15%.
- Presión del tanque de nitrógeno- propileno fue de 200psig.
- Relación nitrógeno- benceno = 22.71 mol (N_2/C_6H_6)

V.5 Procesamiento típico de resultados experimentales.

Durante la realización de cada serie de experimentos se muestrearon los productos de reacción de la unidad EPR a distintos tiempos. Cada una de las muestras tomadas a la salida del reactor, e inyectadas automáticamente al cromatógrafo, dieron lugar a los cromatogramas donde se identificaron claramente los distintos productos de salida.

Cabe mencionar que el cromatograma consta de 3 inyecciones de productos de reacción en un periodo de tiempo de 70 minutos. La primera inyección se hace al tiempo 0, la segunda a los 25 minutos y la tercera a los 50 minutos. Es por esto que se aprecia en tres ocasiones la presencia de un mismo producto a distintos tiempos de retención en un solo cromatograma. En la figura 13B se muestra únicamente la inyección correspondiente a los 25 minutos. Dichos cromatogramas fueron integrados por selección automática, y mediante ésta, se obtuvieron reportes como el mostrado en la Tabla 13B.

Este reporte a su vez fue procesado por un programa en Excel hecho con el fin de obtener conversiones de benceno y propileno, selectividades de cada uno de los reactivos a todos los productos presentes y composición mol de la mezcla de productos.

La conversión y selectividad se definen en este trabajo como:

$$X_B = (N_{B_0} - N_{B_f}) / N_{B_0} \quad X_P = (N_{P_0} - N_{P_f}) / N_{P_0}$$

$$S^{BN} = N_{AN} / (N_{B_0} - N_{B_f}) \quad S^{PN} = N_N / (N_{P_0} - N_{P_f})$$

X_B = conversión global de benceno

X_P = conversión global de propileno

N_{B_0} = moles iniciales de benceno

N_{B_f} = moles finales de benceno

N_{P_0} = moles iniciales de propileno

N_{P_f} = moles finales de propileno

S^{BN} = selectividad del benceno al producto alquilado N

N_{AN} = moles finales del producto alquilado N

S^{PN} = selectividad del propileno al producto N

N_N = moles finales del producto N

Un formato de datos típico se muestra en las Tablas 14 y 15. Es a partir de estos formatos de datos que se obtuvieron los resultados Experimentales que se presentan en el capítulo VI.

Nótese que en la tabla 15 se presenta un % de conversión de Benceno (reporte del cromatógrafo) y otro % de conversión C_6 (blanco). La diferencia entre uno y otro resultado de conversión radica en el valor que se le dio a N_{B_0} . Para la primera conversión N_{B_0} se obtuvo de la suma de todos los compuestos aromáticos detectados y cuantificados del cromatograma. Para el segundo caso se reprodujeron los flujos de reactivos y condiciones

experimentales en la unidad EPC en presencia de cuarzo y no de catalizador. El muestreo del efluente del EPC de este experimento, fijo el valor de N_{Bo} . De cualquier modo se puede observar en el ejemplo proporcionado en la tabla 15 que estos dos resultados son prácticamente iguales.

Para las serie I, II y III se generaron un aproximado de 4 formatos por serie, para las IV y V se generaron alrededor de 20 formatos, sin embargo algunos no se pudieron incluir por problemas de operación durante la experimentación.

Las pruebas IV y V por su larga duración (de 3 a 4 días) requirieron la implementación de un programa que fuera capaz de tomar las muestras de reacción durante la noche. De tal modo los formatos provenientes de muestreos en la noche requirieron un tratamiento especial antes de juntarse con los demás datos experimentales.

Las pruebas de caracterización correspondientes a los tres lotes de catalizadores preparados para la experimentación se presentan junto con los resultados de actividad en el siguiente capítulo y se calcularon del mismo modo que se menciona en el capítulo V.3.

Es en función de estos resultados experimentales en unión a los aspectos teóricos desarrollados en el capítulo III que podremos realmente establecer las condiciones de reacción (Temperatura y presión) que llevarán a una máxima producción de cumeno y mínima formación de productos secundarios.

Por último debe mencionarse que el cromatógrafo cuenta con una columna capilar HP-5 (Crosslinked 5% PH ME Siloxane) con dimensiones de 30m X 0.32mm X 0.25 μ m de grosor de película.

La rampa de calentamiento utilizada durante la experimentación se resume en la tabla 13A.

	Pendiente de calentamiento o enfriamiento (°C / min)	Temperatura Tope (°C)	Tiempo de espera en la temperatura tope (min)	Tiempo real de corrida (min)
Inicial		35	1.5	1.5
	40	250	2.0	8.88
	80	35	14.93	26.5
	40	250	2.0	33.88
	80	35	14.93	51.5
	40	250	10	66.88
	80	35	0.43	70

Tabla 13A Rampa de calentamiento utilizada durante la experimentación

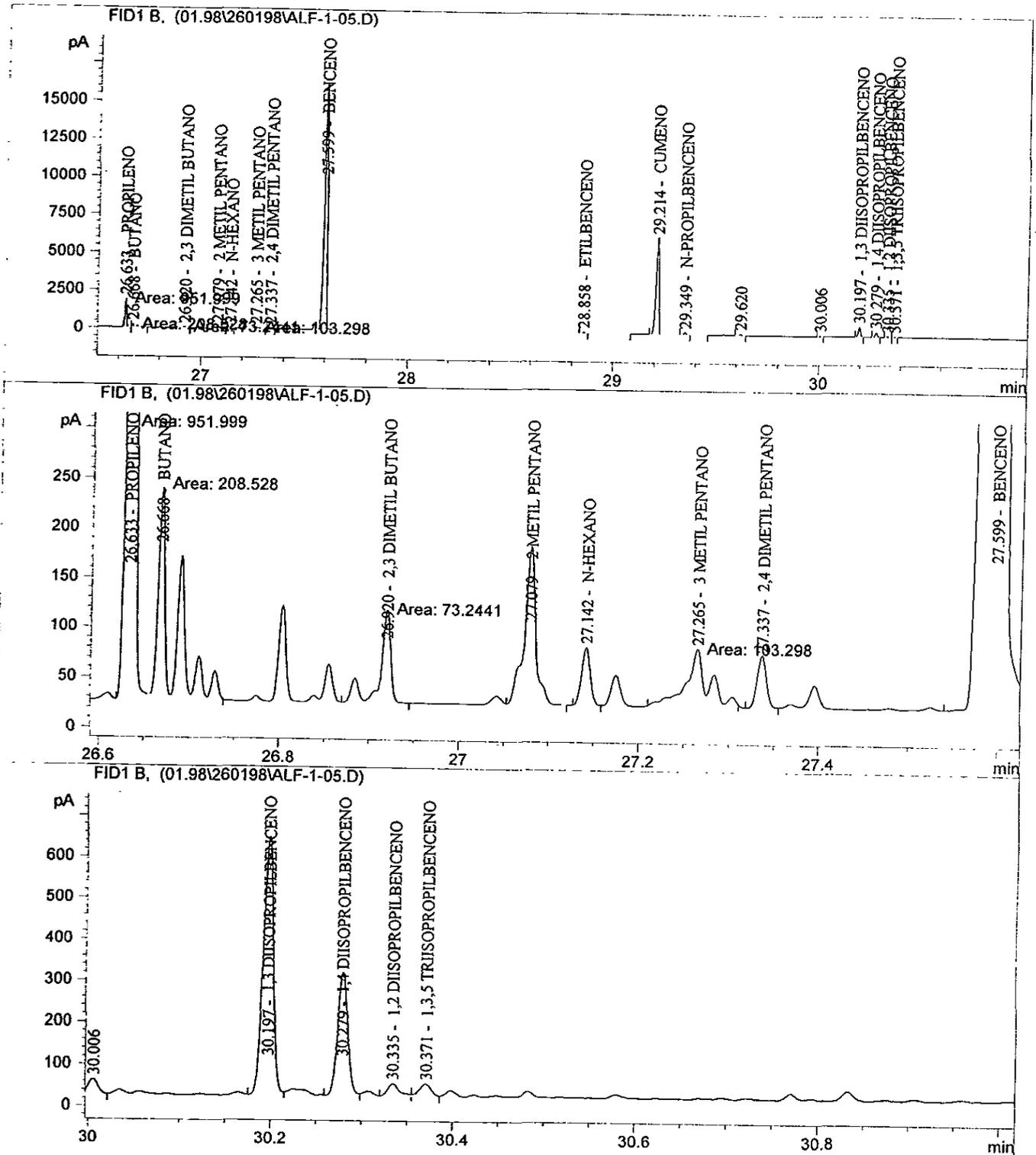


Figura 13B Parte del cromatograma correspondiente a la segunda inyección de un muestreo típico.

External Standard Report						
RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [mol*1e8]	Grp	Name
1.576	MM	2484.44214	1.12022e-4	2.78312e-1		PROPILENO
1.632	MM	346.22485	1.36876e-4	4.73898e-2		BUTANO
1.743	MM	72.17574	6.35164e-5	4.58434e-3		2,3 DIMETIL BUTANO
2.016	MM	212.61583	6.35164e-5	1.35046e-2		2 METIL PENTANO
2.078	MM	30.01810	4.85148e-5	1.45632e-3		3METIL PENTANO
2.156		-	-	-		N-HEXANO
2.334	MM	33.90386	4.04258e-5	1.37059e-3		2,4 DIMETIL PENTANO
2.536	MM	1.44518e4	5.90241e-5	8.53007e-1		BENCENO
3.813	MM	40.09550	4.38726e-5	1.75909e-3		ETILBENCENO
4.170	MM	3676.28247	3.72848e-5	1.37069e-1		CUMENO
4.310	MM	111.13793	5.89676e-7	6.55353e-5		N-PROPILBENCENO
5.167	MM	534.08936	2.56338e-5	1.36907e-2		1,3 DIISOPROPILBENCENO
5.252	MM	396.85358	2.73248e-5	1.08439e-2		1,4 DIISOPROPILBENCENO
5.307	MM	38.21838	2.72531e-5	1.04157e-3		1,2 DIISOPROPILBENCENO
5.810	MM	75.23468	4.80195e-5	3.61273e-3		1,3,5 TRIISOPROPILBENC
26.576	MM	2284.73682	1.12373e-4	2.56744e-1		PROPILENO
26.632	MM	385.13382	1.33958e-4	5.15918e-2		BUTANO
26.742	MM	70.35374	6.35164e-5	4.46862e-3		2,3 DIMETIL BUTANO
27.015	MM	136.85541	6.35164e-5	8.69257e-3		2 METIL PENTANO
27.078	MM	43.64185	4.85148e-5	2.11727e-3		3 METIL PENTANO
27.156		-	-	-		N-HEXANO
27.333	MM	29.20877	4.04258e-5	1.18079e-3		2,4 DIMETIL PENTANO
27.535	MM	1.34850e4	5.94802e-5	8.02093e-1		BENCENO
28.809	MM	126.18183	4.37963e-5	5.52630e-3		ETILBENCENO
29.164	MM	3691.08301	3.72959e-5	1.37662e-1		CUMENO
29.305	MM	215.16212	1.85553e-5	3.99240e-3		N-PROPILBENCENO
30.161	MM	498.25250	2.56346e-5	1.27725e-2		1,3 DIISOPROPILBENCENO
30.245	MM	438.07446	2.73255e-5	1.19706e-2		1,4 DIISOPROPILBENCENO
30.301	VV	38.35997	2.72534e-5	1.04544e-3		1,2 DIISOPROPILBENCENO
30.883	VV	41.51395	7.30299e-5	3.03176e-3		1,3,5 TRIISOPROPILBENC
51.577	MM	2490.21240	1.12012e-4	2.78934e-1		PROPILENO
51.633	MM	433.32782	1.31071e-4	5.67966e-2		BUTANO
51.744	MM	89.60634	6.35164e-5	5.69147e-3		2,3 DIMETIL BUTANO
52.016	MM	249.60921	6.35164e-5	1.58543e-2		2 METIL PENTANO
52.078	MM	59.38201	4.85152e-5	2.88093e-3		3 METIL PENTANO
52.156		-	-	-		N-HEXANO
52.332	MM	77.41500	4.04258e-5	3.12956e-3		2,4 DIMETIL PENTANO
52.534	MM	1.41830e4	5.91447e-5	8.38851e-1		BENCENO
53.847	MM	114.40219	4.38000e-5	5.01082e-3		ETILBENCENO
54.158	MM	3801.19189	3.73762e-5	1.42074e-1		CUMENO
54.299	MM	208.72455	1.79633e-5	3.74939e-3		N-PROPILBENCENO
55.154	MM	429.77768	2.56365e-5	1.10180e-2		1,3 DIISOPROPILBENCENO
55.238	MM	394.75854	2.73248e-5	1.07867e-2		1,4 DIISOPROPILBENCENO
55.294	MM	26.40901	2.72176e-5	7.18789e-4		1,2 DIISOPROPILBENCENO
55.875	VV	26.74438	1.03846e-4	2.77730e-3		1,3,5 TRIISOPROPILBENC
Totals :				4.04887		

*** End of Report ***

Tabla 13B Reporte típico obtenido del cromatógrafo del muestreo de los productos de reacción.

Reporte de Reacción por Componente

Archivo: C:\HPCHEM\DATA\WALTER\0898\50898\ULTIMA
 Fecha de Análisis: 5/08/01
 Catalizador: Alúmina fluorada 15%
 Síntesis del Catalizador: 30/06/98
 Masa del Catalizador: 45.0000 g
 Tiempo de Reacción: 6 hr

Composición a la Salida del Reactor

COMPUESTO	REPORTE DEL CROMATÓGRAFO			% de SELECTIVIDAD		COMPOSICIONES	
	1ª inyecc	2ª inyecc	3ª inyecc	Benceno	Propileno	% Masa	% Mol
Nitrógeno	***	***	***	***	***	84.617%	94.213%
Propano	-	-	-	***	0.000%	0.000%	0.000%
Propileno	1.4986E-01	1.4481E-01	1.6179E-01	***	***	0.894%	0.664%
Butano	6.0346E-02	6.4838E-02	5.4975E-02	***	17.615%	0.487%	0.262%
2,3 Dimetil Butano	9.6373E-03	1.0484E-02	9.7721E-03	***	4.384%	0.120%	0.043%
2 Metil Pentano	2.2443E-02	1.6476E-02	1.7225E-02	***	8.234%	0.225%	0.082%
3 Metil Pentano	4.1179E-03	3.7189E-03	3.8385E-03	***	1.712%	0.047%	0.017%
N-Hexano	-	-	-	***	0.000%	0.000%	0.000%
2,4 Dimetil Pentano	1.4517E-03	1.4290E-03	1.5998E-03	***	0.767%	0.021%	0.007%
Benceno	8.4116E-01	7.9862E-01	8.6448E-01	***	***	9.109%	3.641%
2 Metil Hexano	-	-	-	***	0.000%	0.000%	0.000%
3 Metil Hexano	-	-	-	***	0.000%	0.000%	0.000%
N-Heptano	-	-	-	***	0.000%	0.000%	0.000%
2,5 Dimetil Hexano	-	-	-	***	0.000%	0.000%	0.000%
Etilbenceno	4.8035E-03	4.6337E-03	4.8779E-03	1.941%	0.700%	0.071%	0.021%
Cumeno	1.8740E-01	1.7328E-01	1.9091E-01	74.798%	40.449%	3.087%	0.802%
N-Propilbenceno	0.0000E+00	1.8172E-03	3.0847E-03	0.665%	0.359%	0.027%	0.007%
1,3 Diisopropilbenceno	2.6209E-02	2.7459E-02	2.7374E-02	10.990%	11.886%	0.612%	0.118%
1,4 Diisopropilbenceno	2.0122E-02	2.0382E-02	2.2066E-02	8.485%	9.177%	0.473%	0.091%
1,2 Diisopropilbenceno	8.6738E-04	1.9689E-03	1.9063E-03	0.643%	0.696%	0.036%	0.007%
1,3,5 Triisopropilbenceno	5.6494E-03	5.9942E-03	6.6349E-03	2.479%	4.021%	0.174%	0.027%
TetraalquiladoA	-	-	-	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%
TetraalquiladoB	-	-	-	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%
Tetraalquilado	-	-	-	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%
1,2,3,5 Tetraisopropilbenceno	-	-	-	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%

Tabla 14 Ejemplo del formato de datos obtenido a través del reporte del cromatógrafo y un programa de computo diseñado en el Laboratorio de investigación.

Reporte de Reacción

Archivo Fecha del Análisis
 Catalizador Síntesis del Catalizador
 Masa del Catalizador g Tiempo de Reacción hr

Condiciones de Operación

Temp. T de Benceno K Presión Atmosférica atm
 Temperatura del Reactor °C Presión del Reactor psig
 Flujo de Benceno (bomba) cc/m Flujo de Nitrógeno cc/m
 Flujo de la Mezcla 15% Propileno 85 % Nitrógeno en volumen cc/m
 Presión del Tanque de N2 psig Presión del Tanque Mezcla psig
 Pretratamiento In Situ
 Flujo Total del Propileno g/m Flujo Total de Nitrógeno g/m
 Flujo Total de Benceno g/m WHSV respecto al benceno gC6/gCat h
 Rel. C3/C6 flujos mol(C3/C6) Rel. Nitrógeno/Benceno mol(N2/C6)
 Rel. C3/C6 cromatógrafo mol(C3/C6) Flujo Total a la Entrada g/m
 Propileno Bco./Crom. molx10⁸ Benceno Bco./Crom. molx10⁸

Composición de la Mezcla de Reacción

% de Conversión de Benceno (Reporte Cromatógrafo) %Conversión C6 (blanco)
 % de Conversión de Propileno (Report. Cromatógrafo) %Conversión C3 (blanco)

No. Carbonos	%Mol	%Masa	Familia	%Mol	%Masa
C3	0.00%	0.00%	Parafinas	4.53%	3.17%
PROPILENO	11.47%	5.81%	Isoparafinas	2.57%	2.68%
C4	4.53%	3.17%	Aromáticos	81.44%	88.34%
C6	2.45%	2.55%	Naftenos	****	****
BENCENO	62.91%	59.22%	Olefinas	11.47%	5.81%
C7	0.00%	0.00%	Total	100.00%	100.00%
C8	0.36%	0.46%			
C9	13.98%	20.24%	INICIAL		
C12	3.73%	7.29%	Propileno	4.87%	6.73%
C15	0.46%	1.13%	Benceno	3.37%	8.65%
C18	0.00%	0.00%	Nitrógeno	91.77%	84.62%

Tabla 15 Ejemplo del formato de datos obtenido a través del reporte del cromatógrafo y un programa de computo diseñado en el Laboratorio de Investigación.

VI Resultados y Discusión de Resultados

Los resultados experimentales se dividen en cuatro partes: la primera se refiere únicamente a conversión de benceno y propileno en función del tiempo, la segunda concierne a la selectividad del benceno y propileno hacia los distintos productos de reacción, la tercera presenta la selectividad acumulada del propileno y benceno hacia grupos de compuestos específicos, y la cuarta contiene los resultados de caracterización de los tres lotes de alúmina fluorada preparados.

VI.1 Conversión de benceno y propileno

Serie I

Conversión		
Tiempo (hr)	Benceno	Propileno
4	19.10%	67.20%
6	18.70%	64.10%
8	17.25%	59.00%

Serie II

Conversión		
Tiempo (hr)	Benceno	Propileno
4	24.50%	83.00%
6	24.40%	78.70%
8	21.00%	71.70%

Serie III

Conversión		
Tiempo (hr)	Benceno	Propileno
4	16.30%	69.70%
6	16.40%	70.40%
8	15.80%	63.00%

Serie IV

Conversión		
Tiempo (hr)	Benceno	Propileno
4	22.30%	73.27%
6	21.00%	69.88%
14	19.40%	69.08%
24	17.90%	66.35%
26	17.10%	62.48%
28	16.90%	60.09%
30	16.60%	63.25%
32	17.00%	59.00%
48	16.90%	58.00%
50	16.50%	57.00%
52	16.70%	57.50%
54	16.40%	56.80%
62	16.20%	56.00%
70	16.25%	55.90%
72	16.10%	55.90%
96	16.15%	56.10%

Serie V

Conversión		
Tiempo (hr)	Benceno	Propileno
4	29.70%	87.50%
6	24.60%	83.10%
24	17.80%	63.00%
26	17.00%	62.00%
28	16.00%	61.00%
30	15.90%	60.00%
38	16.40%	61.80%
46	15.60%	57.20%
48	14.50%	49.60%
50	13.60%	49.00%
52	14.00%	50.00%
54	13.60%	50.50%
62	14.60%	48.50%
70	13.60%	49.00%
72	14.00%	49.00%

De la sección pasada se puede observar que en la reacción de propilación de benceno catalizada con alúmina fluorada se obtiene la máxima conversión de benceno a las condiciones de temperatura y presión de la serie II de experimentos($T=320\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P=120\text{ psia}$). Sin embargo llama la atención el hecho de que aunque la serie II fue realizada a las mismas condiciones que la serie V sus conversiones son menores. De igual modo la serie I presenta conversiones mas bajas a las de la serie IV. Este hecho puede parecer un misterio hasta que se observan los resultados de caracterización donde es notorio que el lote de catalizador usado de la serie I a la III presenta una acidez baja, al punto de parecerse mas a la γ -alúmina sin fluorar que a la alúmina fluorada al 15%. Este hecho no se repite en los catalizadores usados en las series IV y V, por lo cual podríamos suponer que la diferencia en conversión de benceno y propileno entre las Series I y II, y IV y V es la baja acidez del catalizador empleado. Esta baja acidez se atribuye a un error experimental. Este fue que la temperatura y tiempo de calcinación de la γ -alúmina fluorada, por razones ajenas al laboratorio, tomaron valores mayores a los estipulados por el método de preparación, por lo cual el fluor depositado fue removido casi en su mayoría. Sin embargo dado que el catalizador usado en las series I, II y III fue el mismo, la comparación de resultados de conversión y selectividades entre ellas es válida.

Si observamos la gráfica 15 es notorio que la Serie V presenta la mayor conversión de benceno y propileno de todas las series de experimentos, pero también debe notarse que es la que presenta una mayor perdida de actividad conforme transcurre el tiempo, al punto que a las 28 horas de reacción continua, la actividad de la Serie V es rebasada por la de la Serie IV. Esto de algún modo nos sugiere que la estabilidad de la alúmina fluorada depende directamente de las condiciones de reacción, y que aunque la máxima conversión de cumeno se obtiene a $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 120 psia , la máxima conversión global corresponde probablemente a las condiciones de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 100 psia .

Para resolver esta interrogante hagamos un cálculo rápido y sencillo. Consideremos que la selectividad del benceno a cumeno es del 100% y que la conversión de benceno es igual al promedio ponderado de la conversión global. Haciendo el cálculo obtenemos:

Conversión promedio serie IV= 17.80 %

Conversión promedio serie V= 16.07 %

Y por tanto la máxima formación de cumeno corresponde a la Serie IV a pesar de no corresponder a las condiciones de reacción que presentan la máxima conversión puntual de benceno. Mas adelante este sencillo pero ilustrativo ejemplo se complementará con datos reales de selectividad.

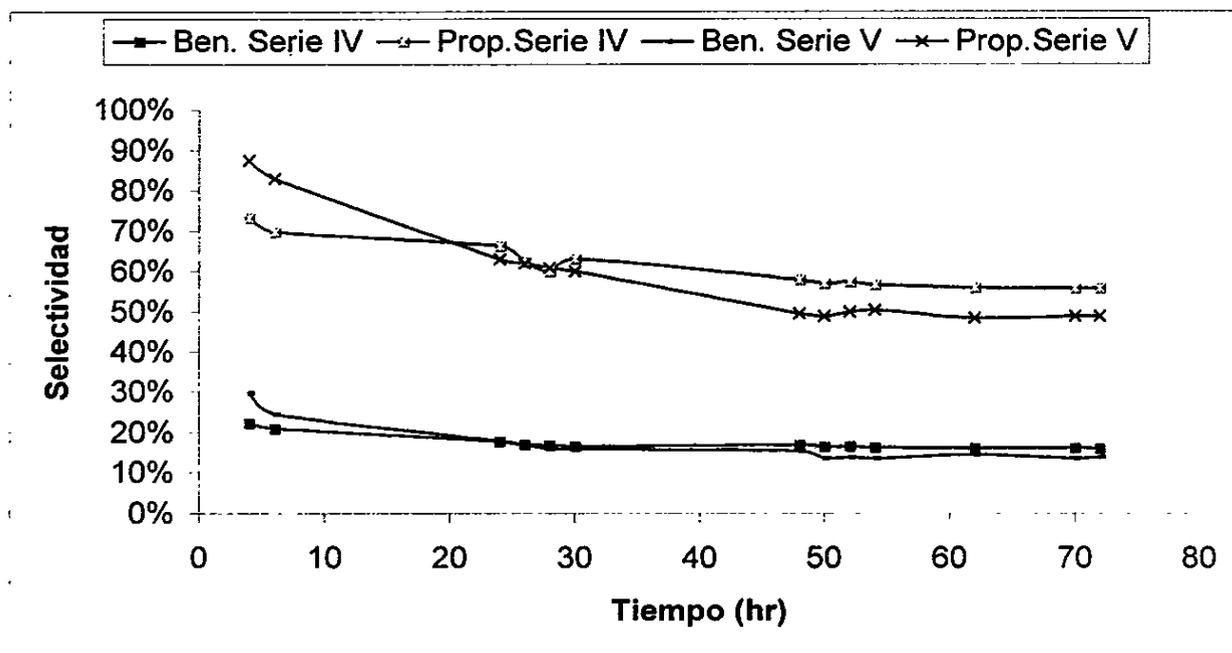


Gráfico 15 Conversión de Benceno y propileno en las series de experimentos IV y V

VI.2 Selectividad del Benceno y propileno

En esta sección se graficó la selectividad del benceno y propileno mostradas en las 5 series de experimentos hechos. Gráficas 16 a la 20.

De estas es relevante la elevada selectividad tanto de benceno como de propileno hacia cumeno. En la Serie II y V, este efecto se ve disminuido a cambio de un aumento en conversión de benceno. Al parecer la baja acidez del catalizador utilizado en las series I a la III no influyó en manera importante sobre su selectividad dado que las gráficas presentadas para la serie I y II son prácticamente iguales a las presentadas para las series IV y V, siendo que su acidez es muy distinta .

De cualquier modo es notorio el hecho que aproximadamente del 19 al 25% del benceno que reacciona se consume en la formación de compuestos secundarios. En contraposición aproximadamente del 56 al 64% del propileno consumido se traduce en la formación de compuestos secundarios.

De estos compuestos secundarios los mas importantes por parte del benceno son :

- 1,3 DIB, 1,4 DIB, 1,3,5 TIB y el n propilbenceno.

Y por parte del propileno:

- Butano, 2 metilpentano, 1,3 DIB, 1,4 DIB y el 2,3 dimetilbutano.

Si recordamos el ejercicio hecho en la sección VI.1 se hace mas conveniente el uso de las condiciones de reacción de 350° C y 100psia no solo por presentar una mayor conversión global sino también una mayor selectividad a cumeno.

Hasta ahora se han analizado la selectividad tanto del benceno como del propileno en forma individual, es decir se ha buscado una máxima conversión de benceno que resulte en la formación de cumeno, sin embargo algunos de los productos secundarios que se obtienen podrían ser benéficos para las propiedades de una gasolina. Dado que aproximadamente 20% del benceno y 60% del propileno reaccionado se consume en productos secundarios es necesario determinar la selectividad de estos compuestos en forma de grupo, en una especie de selectividad acumulada. El benceno se consume en todas las condiciones de reacción, en Cumeno, en 1,3 y 1,4 DIB hasta en un 96% por lo que su análisis por bloques resulta obvio y por consiguiente no se presenta. En contraposición el propileno se consume en una variedad de compuestos que de algún modo pueden hacer la diferencia entre escoger una condición de reacción u otra. En la sección VI.3 se muestran los resultados obtenidos para el propileno.

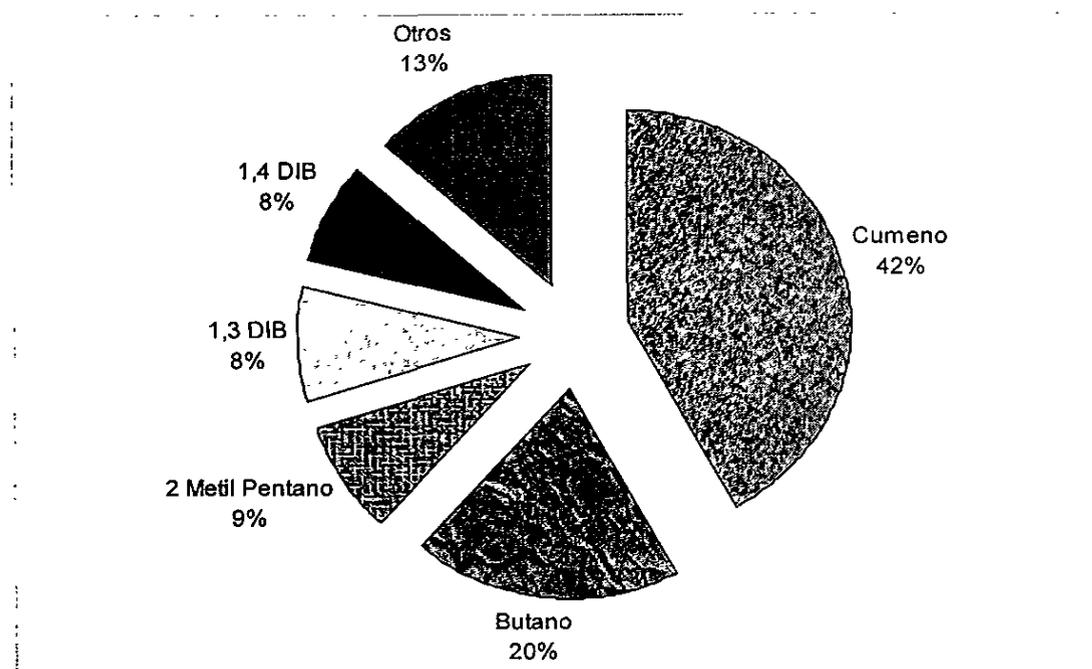
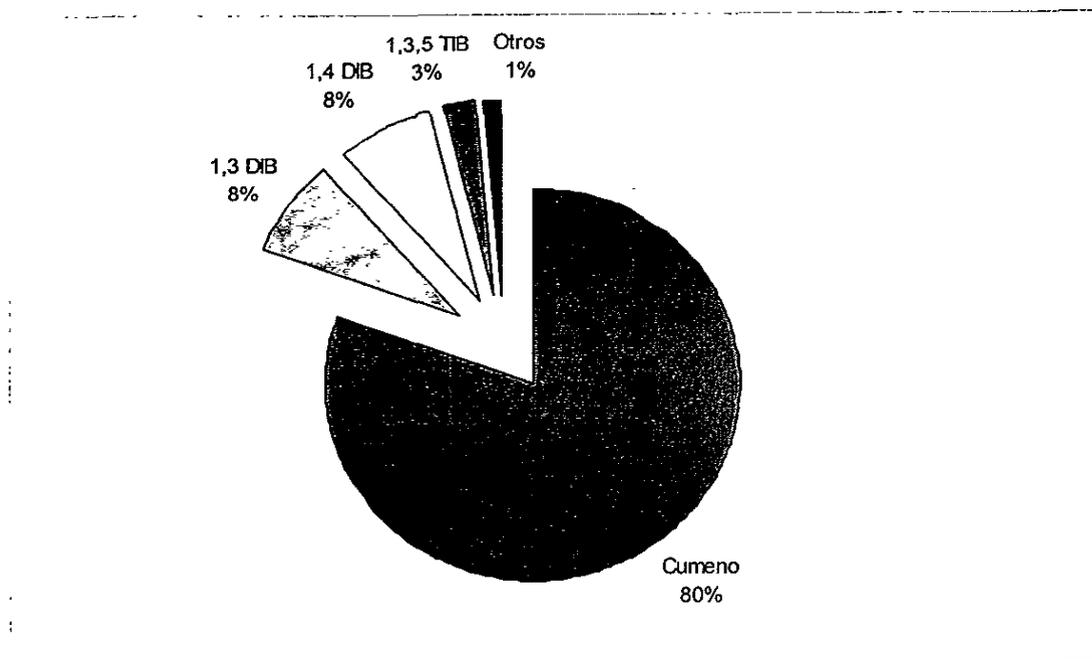


Gráfico 16 Selectividad de Benceno y Propileno respectivamente de arriba a abajo. Serie I (T=350°C y P=100psia)

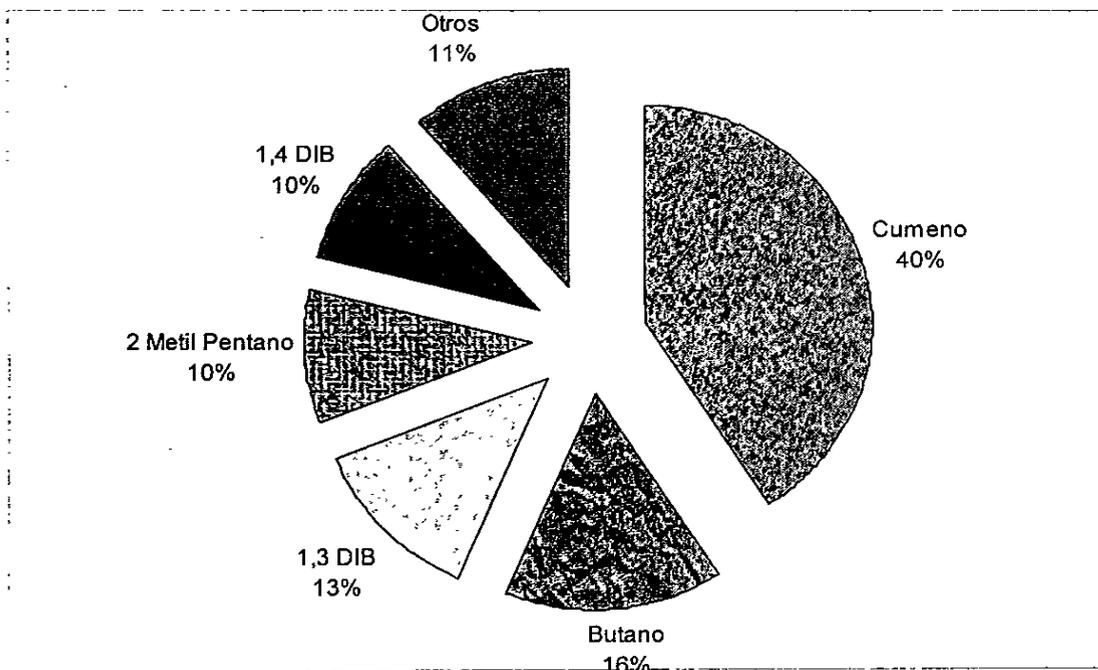
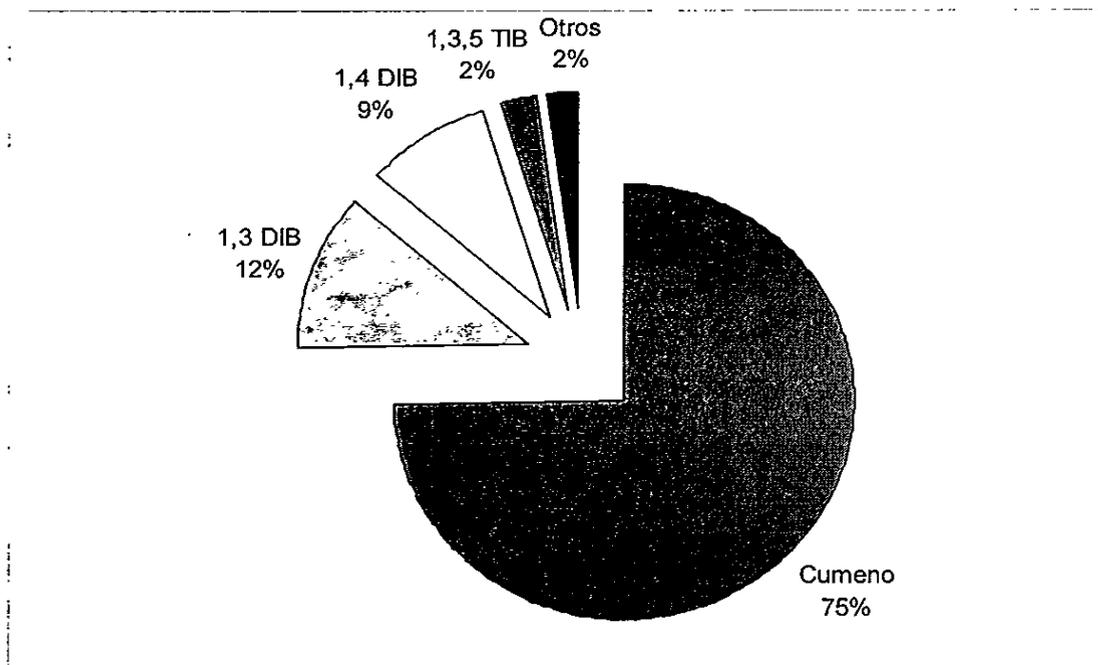


Gráfico 17 Selectividad de Benceno y Propileno respectivamente de arriba a abajo. Serie II (T=320°C y P=120psia)

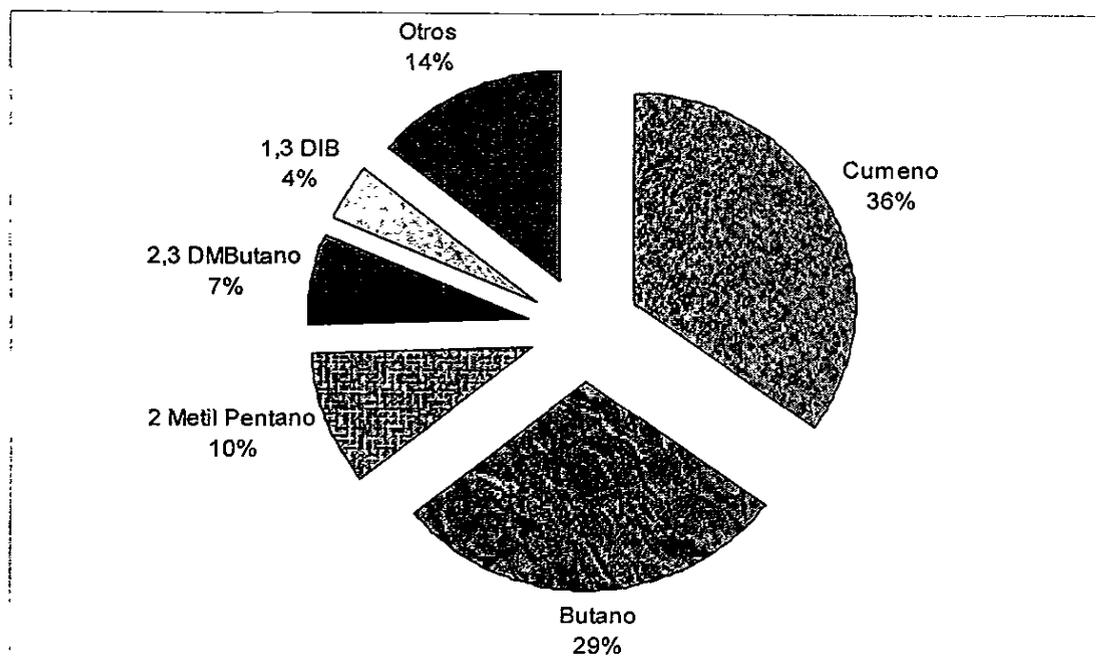
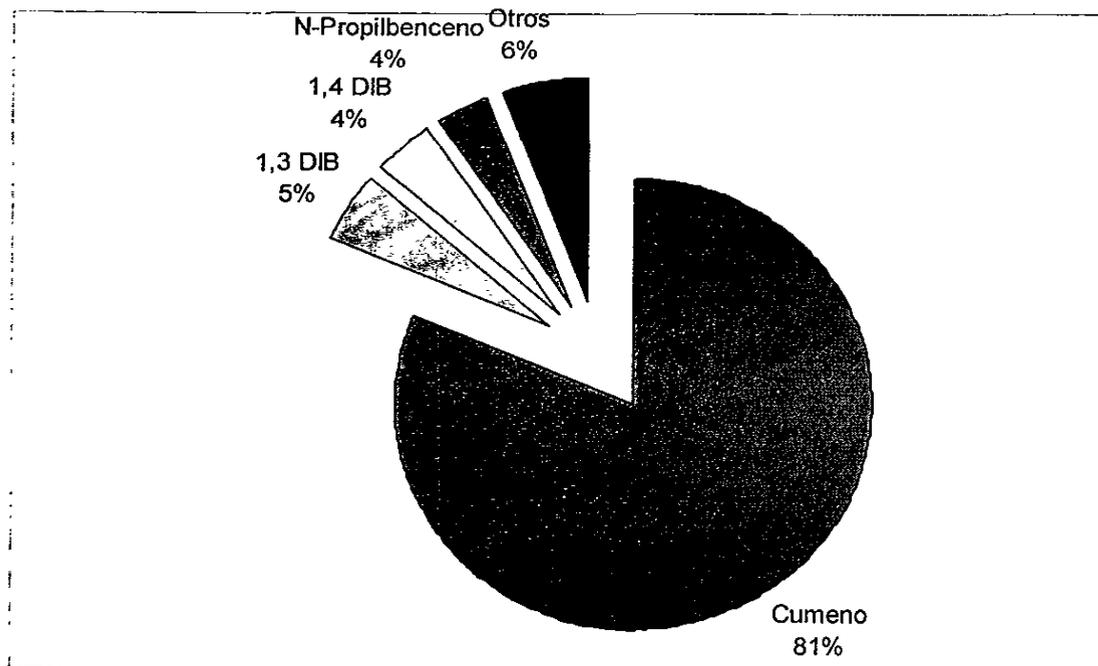


Gráfico 18 Selectividad de Benceno y Propileno respectivamente de arriba a abajo. Serie III (T=360°C y P=80psia)

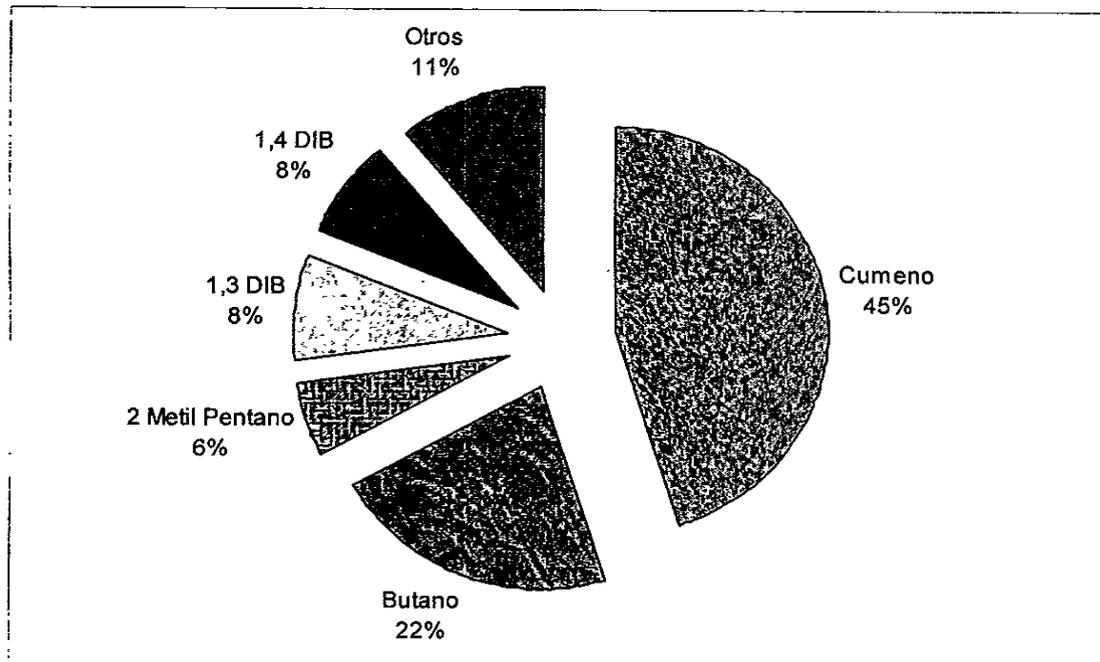
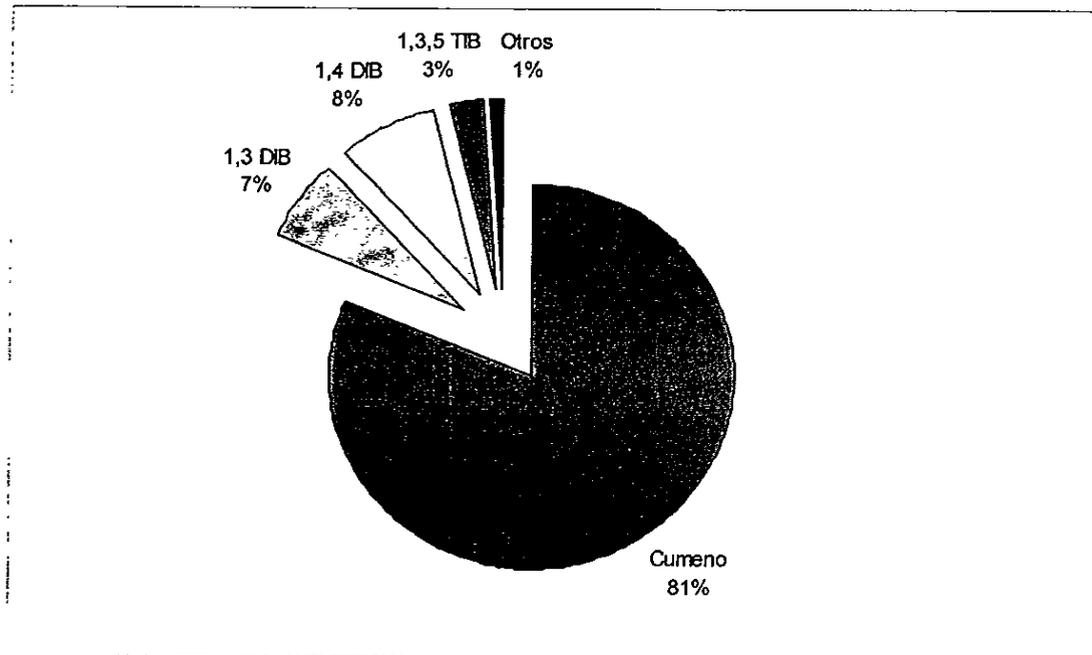


Gráfico 19 Selectividad de Benceno y Propileno respectivamente de arriba a abajo. Serie IV (T=350°C y P=100psia)

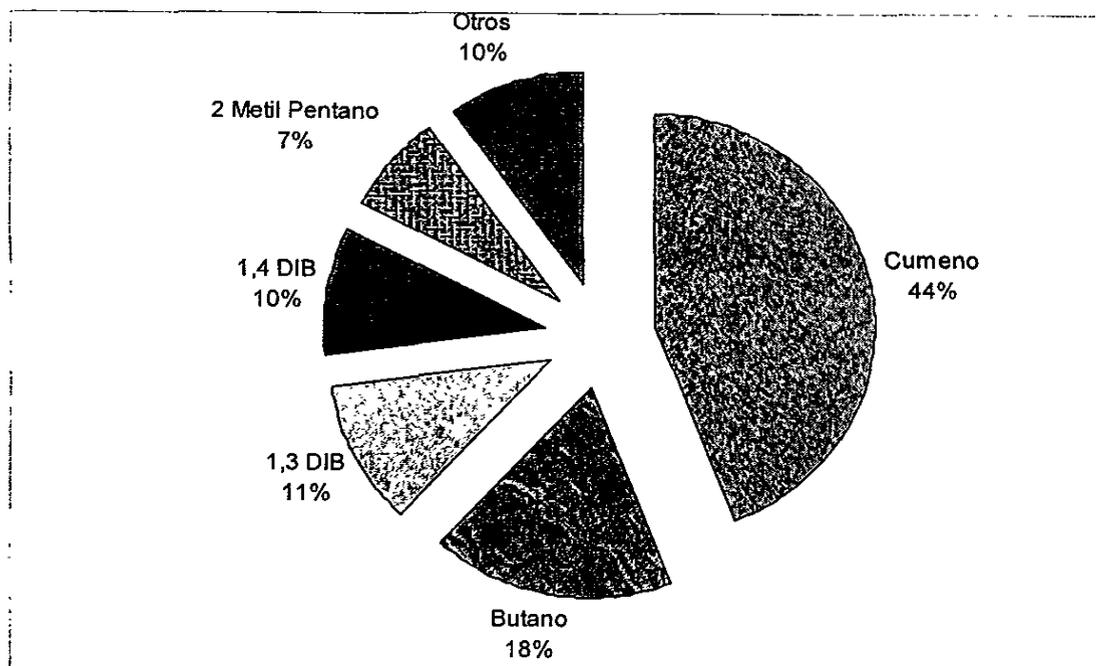
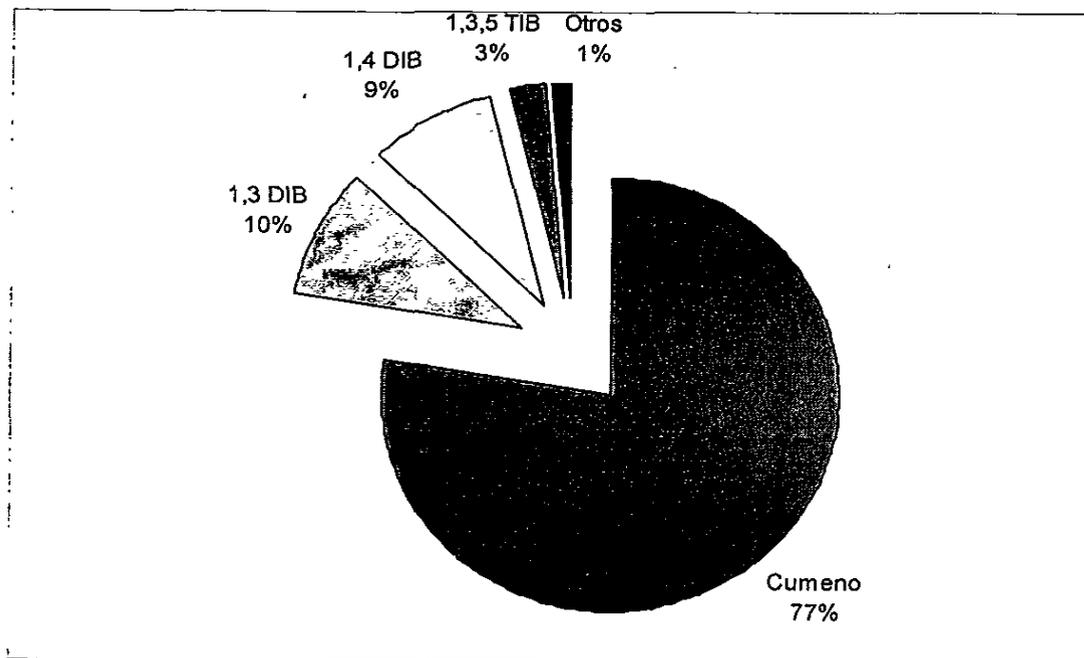


Gráfico 20 Selectividad de Benceno y Propileno respectivamente de arriba a abajo. Serie V (T=320°C y P=120psia)

VI.3 Selectividad acumulada de propileno

La selectividad acumulada del propileno se hizo en base a 4 bloques de compuestos: productos alquilados(monolquilados, dialquilados y trialquilados), productos secundarios(todos aquellos compuestos que no sean alquilados), productos monoalquilados(etilbenceno, cumeno y npropilbenceno), productos secundarios con bajo RON o alta PVR(todos aquellos compuestos que no sean monoalquilados).

Selectividad acumulada del propileno para las Series I a la III.

Productos Alquilados y Secundarios

Tiempo (hr)	Selectividad hacia productos alquilados		
	Serie I	Serie II	Serie III
4	59.6%	68.2%	50.9%
6	66.7%	71.1%	54.9%
8	61.8%	71.7%	52.9%
Promedio	62.7%	70.3%	52.9%

Tiempo (hr)	Selectividad hacia Productos Secundarios		
	Serie I	Serie II	Serie III
4	40.4%	31.8%	49.1%
6	33.3%	28.9%	45.1%
8	38.2%	28.3%	47.1%
Promedio	37.3%	29.7%	47.1%

Productos Monoalquilados y Secundarios con bajo RON o alta PVR

Tiempo (hr)	Selectividad hacia Monoalquilados		
	Serie I	Serie II	Serie III
4	40.6%	41.8%	39.6%
6	48.1%	42.7%	43.5%
8	43.8%	43.4%	41.6%
Promedio	44.2%	42.6%	41.6%

Tiempo (hr)	Selectividad hacia productos Secundarios con bajo RON o alta PVR		
	Serie I	Serie II	Serie III
4	59.4%	58.2%	60.4%
6	51.9%	57.3%	56.5%
8	56.2%	56.6%	58.4%
Promedio	55.8%	57.4%	58.4%

Selectividad acumulada del propileno para las Series IV y V.
Productos Alquilados y Secundarios

Tiempo (hr)	Selectividad hacia productos alquilados	
	Serie IV	Serie V
4	70.1%	67.8%
24	69.4%	71.6%
48	70.4%	73.40%
72	71.0%	70.9%
Promedio	70.2%	70.9%

Tiempo (hr)	Selectividad hacia Productos Secundarios	
	Serie IV	Serie V
4	29.9%	32.2%
24	30.6%	28.4%
48	29.6%	26.6%
72	29.0%	29.1%
Promedio	29.8%	29.1%

Productos Monoalquilados y Secundarios con bajo RON o alta PVR

Tiempo (hr)	Selectividad hacia Monoalquilados	
	Serie IV	Serie V
4	52.0%	56.6%
24	53.4%	55.1%
48	57.4%	53.40%
72	56.7%	55.0%
Promedio	54.9%	55.0%

Tiempo (hr)	Selectividad hacia productos Secundarios con bajo RON o alta PVR	
	Serie IV	Serie V
4	48.0%	43.4%
24	46.6%	44.9%
48	42.6%	46.6%
72	43.3%	45.0%
Promedio	45.1%	45.0%

De los resultados anteriores es obvio que para las pruebas IV y V las selectividades en grupo son prácticamente iguales por lo que el criterio clave para elegir la condición de reacción óptima es finalmente la actividad global y la selectividad de benceno a cumeno que presentó el catalizador en la unidad EPC

De tal modo la respuesta a la interrogante planteada al principio de esta tesis puede contestarse al haber comprobado experimentalmente que las condiciones de reacción que resultan en la máxima formación de cumeno coinciden con las fijadas por estudios anteriores y no con la termodinámica de la reacción.

Si revisamos la gráfica 7 Sección II.2.4 se puede ver que para el 60% de propileno consumido en reacciones secundarias la termodinámica predice que habrá una conversión del 35% al equilibrio con respecto al benceno. Si comparamos este dato con los resultados experimentales (Serie IV) parece claro que nuestra reacción se encuentra cerca del equilibrio, pero no lo suficiente como para poder asegurar que la termodinámica controla la reacción. Puede entonces considerarse, hasta que la experimentación indique lo contrario, que la reacción de alquilación a 350°C y 100 psia es controlada por la cinética

VI.4 Caracterización de los catalizadores usados en la fase experimental

Los resultados de la caracterización de los catalizadores utilizados en la fase experimental se resumen en las tablas 16, 17, 18 y las gráficas 21 y 22. En total se prepararon tres lotes de catalizador, uno para las series de experimentos I, II y III, y un lote más para cada una de las pruebas de larga duración.

De estos resultados el primer hecho que resulta notorio es la pérdida generalizada de área superficial, volumen total de poros y acidez en la alúmina fluorada después de probarse en la unidad EPC.

La pérdida de área superficial es de un 25%, la de volumen de poros de un 30% y la de acidez de un 20%. Si nos fijamos en los resultados de conversión de benceno de la sección VI.1, podemos entonces suponer una simultánea disminución de la actividad del catalizador y sus propiedades texturales (área superficial, volumen de poros y acidez). Sin embargo para poder establecer la manera en que influyen cada una de estas propiedades por separado, es necesario realizar una serie de experimentos enfocados exclusivamente con ese propósito. Por este motivo solo se dirá que la pérdida de actividad de la alúmina fluorada parece tener una relación directa con los cambios que sufren sus propiedades texturales conforme pasa el tiempo de reacción, y que esta puede deberse al depósito de un compuesto (coke) sobre la superficie del catalizador.

El diámetro promedio parece no tener cambios significativos en ninguno de los tres lotes de catalizador.

En cuanto a los resultados de distribución de poros podemos observar un alto contenido de microporos en cualquiera de los catalizadores. Este hecho se hace palpable a través de los datos de distribución de tamaño de poro (gráficos 21 y 22), los cuales sitúan el máximo porcentaje de poros para todos los catalizadores en un rango de diámetro entre 50 y 90 Armstrongs.

Tabla 16 Resultados obtenidos a partir de la adsorción de Nitrógeno sobre alúmina fluorada

Lote de catalizador	Area superficial (m ² /g)		Volumen de poros (cm ³ /g)		Diámetro promedio de poros (1*10 ⁻⁸ cm)	
	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después
Uno (Serie I,II y III)	193.5	143.7	0.404	0.262	83.4	73.1
Dos (Serie IV)	194.4	151.2	0.416	0.302	85.6	80.1
Tres (Serie V)	197.4	146.1	0.398	0.278	80.6	76.3
Alúmina sin fluorar	197.4	XXXX	0.390	XXXX	79.1	XXXX

Tabla 17 Resultados de acidez de alúmina fluorada

Lote de catalizador	Acidez (μmol Amonio / g catalizador)	
	Antes	Después
Uno (Serie I,II y III)	275.3	244.4
Dos (Serie IV)	378.5	315.1
Tres (Serie V)	403.1	268.1
Alúmina sin fluorar	198.9	XXXX

Tabla 18 Resultados de distribución de tamaño de poro. % del total de volumen de poro.

Diámetro	Lote 1		Lote 2		Lote 3	
	Nuevo	Usado	Nuevo	Usado	Nuevo	Usado
40	10.9%	23.3%	9.9%	5.2%	13.3%	20.9%
50	58.2%	50.8%	61.8%	71.1%	65.7%	53.8%
60	24.6%	12.4%	22.1%	13.7%	14.1%	12.3%
90	2.3%	2.1%	2.1%	7.0%	1.7%	6.6%
160	1.9%	2.4%	1.9%	2.4%	2.1%	2.2%
1900	2.2%	9.0%	2.2%	0.6%	3.1%	4.2%

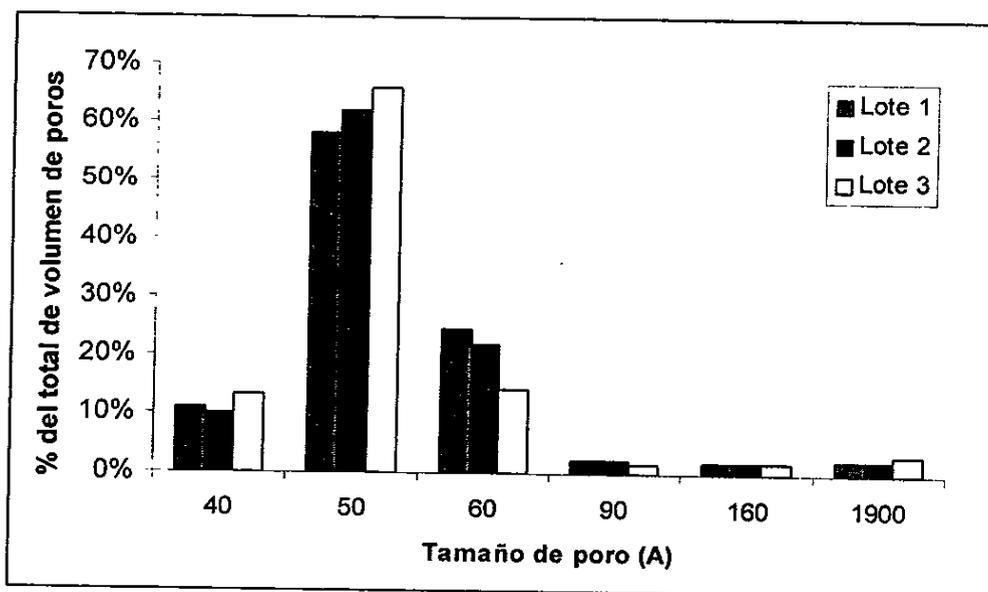


Gráfico 21 Comparación entre las distribuciones de tamaño de poro de los tres lotes de catalizador nuevos.

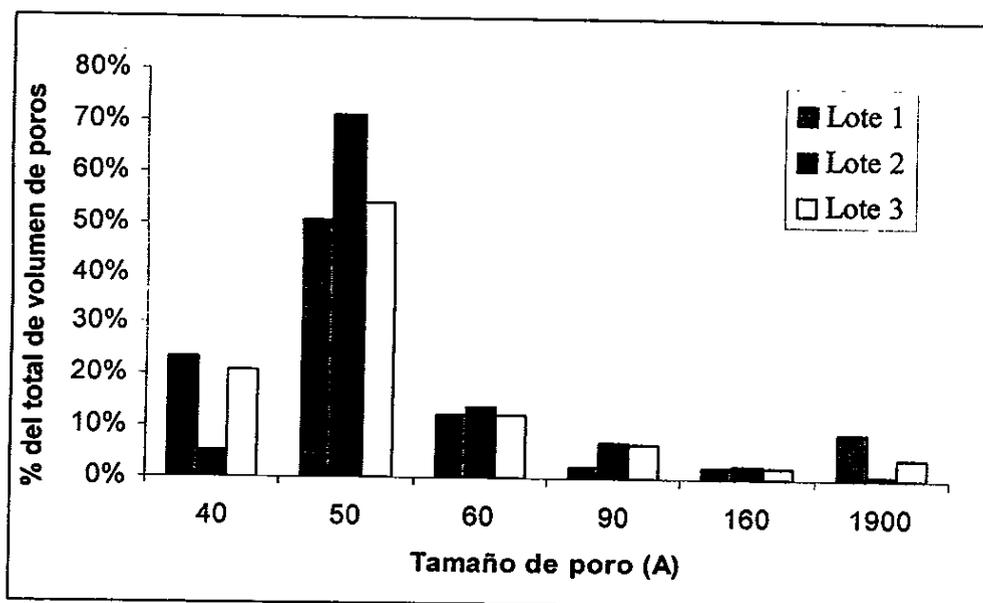


Gráfico 22 Comparación entre las distribuciones de tamaño de poro de los tres lotes de catalizador usados.

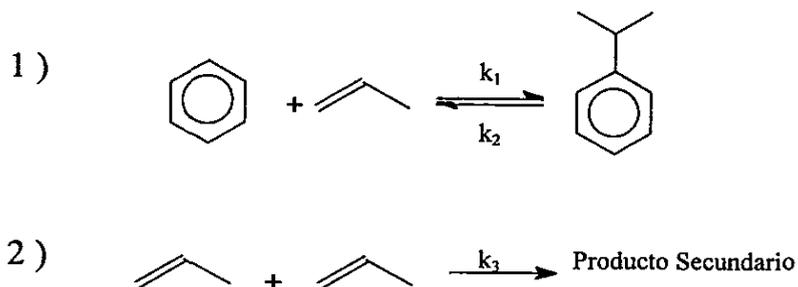
VII Propuesta preliminar de modificación al proceso de reformación catalítica de

Naftas

VII.1 Cinética del Sistema de Reacción

Aunque no es parte de los objetivos originales de esta tesis, se decidió complementarla con el cálculo del sistema reaccionante necesario para lograr la disminución de benceno en una gasolina reformada hasta menos de 2% en volumen. Esto se hizo en base a la cinética desarrollada hasta el momento en el Laboratorio de Investigación ²¹, por lo cual de algún modo se esta poniendo a prueba su validez. Para ésta cinética se han tomado en cuenta dos reacciones únicamente, la propilación del benceno y la oligomerización del propileno que resulta en la formación de un solo producto secundario. Aunque esta propuesta choca de entrada con los resultados experimentales, por la gran variedad de productos secundarios que se presentaron, se decidió realizar el cálculo para conocer que tan cerca o lejos se encuentra este modelo de la realidad.

De tal modo el sistema complejo de reacciones se resume en:



Las respectivas ecuaciones cinéticas para este sistema de reacciones paralelas se definen como

$$r_1 = k_1 P_p^2 - k_2 P_C$$

$$r_2 = k_3 P_p^2$$

Las constantes de rapidez estimadas a 350°C son ²¹:

$$k_1 = 1.93 \cdot 10^{-10} \text{ mol/g min torr}^2$$

$$k_2 = 3.955 \cdot 10^{-8} \text{ mol/g min torr}$$

$$k_3 = 4.5 \cdot 10^{-10} \text{ mol/g min torr}^2$$

VII.2 Diseño del sistema reaccionante

Todas las pruebas que se llevaron a cabo en el laboratorio son las correspondientes a un reactor tubular, en el cual la reacción se lleva a cabo en fase vapor y catalizadas con alúmina fluorada al 15%. Por tanto se realizaron los cálculos en base a la premisa que el sistema reaccionante estaría formado por un reactor tubular con una alimentación en fase vapor con composición igual a la calculada en el capítulo IV.4 y con una presión de salida igual a la presentada por la simulación.

El estudio termodinámico hecho en el capítulo III.2 mostró que la reacción de alquilación de benceno es exotérmica, por lo cual se debe esperar un aumento en la temperatura del sistema conforme la reacción avanza. Este hecho aunque en la fase experimental no se hizo patente, se tomó en cuenta al momento de calcular el sistema.

Se planteó un balance de materia para cada reacción paralela y un balance de energía global. El planteamiento de estos balances se hizo pensando en la posibilidad de hacer un estudio de sensibilidad de parámetros, por lo que se dejaron concentración de benceno, propileno, diámetro del reactor y longitud del mismo como datos variables.

Balances para el cálculo del reactor en forma diferencial

$$\Delta(X_1) = r_1 * (\Pi * d^2/4 * F_i) * \Delta Z$$

$$\Delta(X_2) = r_2 * (\Pi * d^2/4 * F_i) * \Delta Z$$

$$\Delta T = [(\Pi * d * h_o * (T_s - T)_{prom}) - (r_1 * \Delta H_{r1} + r_2 * \Delta H_{r2}) * \Pi * d^2] / (4 * F_{ij} * C_p)$$

Donde :

r_i = rapidez de la reacción i (mol/min m^3)

ΔH_n = calor de reacción i (J/mol)

T_s = temperatura del medio circulante (K)

T = temperatura al final del intervalo (K)

h_o = coeficiente de transferencia de calor (J/min m^2 K)

F_{ij} = velocidad molal del componente j (mol/min)

Se utilizó el método Euler modificado para resolver los tres balances de manera simultánea, ya que la conversión en cada una de las reacciones cambia conforme varía la temperatura del sistema, por lo cual se utilizaron las constantes de rapidez en la forma de Arrhenius.

Los resultados del cálculo del reactor se presentan a continuación en la tabla 19, y es en base a esta que se eligió la solución mas conveniente . Estos datos representan el comportamiento de la conversión de benceno y propileno total con respecto a la temperatura, longitud y diámetro de reactor.

Para hacer más ágil el análisis se extrajeron para cada relación benceno propileno datos de: conversión de benceno y propileno, diámetro y longitud de reactor.

Tabla 19 Resultados correspondientes al primer reactor del sistema reaccionante.

Relación propileno/benceno = 1.0

Diámetro (m)	Conversión de Propileno	Conversión de Benceno	Longitud del Reactor (m)	Volumen de reactor (m ³)
0.5	0.024	0.024	10	1.96
1	0.19	0.098	10	7.85
1.5	0.44	0.22	10	17.67
2.0	0.78	0.39	10	31.41
2.5	0.96	0.45	10	49.09

Relación propileno/benceno = 1.2

Diámetro (m)	Conversión de Propileno	Conversión de Benceno	Longitud del Reactor (m)	Volumen de reactor (m ³)
0.5	0.06	0.03	10	1.96
1	0.27	0.13	10	7.85
1.5	0.60	0.30	10	17.67
2.0	0.99	0.49	9.6	30.16
2.5	0.99	0.49	9	35.34

Relación propileno/benceno = 1.5

Diámetro (m)	Conversión de Propileno	Conversión de Benceno	Longitud del Reactor (m)	Volumen de reactor (m ³)
0.5	0.011	0.05	10	1.96
1	0.39	0.19	10	7.85
1.5	0.82	0.40	10	17.67
2.0	0.92	0.45	8	25.13
2.5	0.96	0.46	9	35.34

De esta tabla se puede ver que la máxima conversión de benceno es del 49%, correspondiente a un reactor tubular de 30 m³ de volumen, con una longitud de 9.6m y un diámetro de 2m.

Si hacemos un cálculo de la cantidad de benceno removido de la corriente de alimentación nos daremos cuenta que no es la suficiente como para disminuir el benceno hasta menos de 2% en volumen. De manera que se hace patente la necesidad de un segundo reactor con el fin de cumplir con la especificación estipulada. Esta se cumplirá hasta que se obtenga una conversión global de aproximadamente el 80% del benceno por lo cual se agregarán reactores en serie hasta llegar a dicha conversión.

El segundo reactor aunque tendrá una alimentación menor de benceno, debe tener una temperatura de entrada igual a los 350°C, por lo que se sugiere la implementación de un enfriador que remueva el calor generado por la formación de cumeno.

Se realizaron los balances necesarios para el cálculo y se elaboró la tabla 20. De esta podemos ver que el reactor alimentado a una relación propileno/benceno=1.5 con un volumen de 45 m³ es el que presenta la mayor conversión de benceno.

La conversión asociada a este es del 30.5% con respecto a su alimentación, lo cual corresponde a un 15.5% de conversión con respecto a la entrada del primer reactor. De tal modo hemos alcanzado una conversión global del 64.5% con respecto al benceno alimentado al sistema.

Tabla 20 Resultados correspondientes al segundo reactor del sistema reaccionante.

Relación propileno/benceno = 1.0

Diámetro (m)	Conversión de Propileno	Conversión de Benceno	Longitud del Reactor (m)	Volumen de reactor (m ³)
0.5	0.013	0.006	10	1.96
1	0.049	0.023	9.4	7.85
1.5	0.105	0.050	9.2	17.67
2.0	0.186	0.090	9.2	28.9
2.5	0.293	0.145	9.3	45.65

Relación propileno/benceno = 1.2

Diámetro (m)	Conversión de Propileno	Conversión de Benceno	Longitud del Reactor (m)	Volumen de reactor (m ³)
0.5	0.017	0.008	6.8	1.33
1	0.066	0.032	6.6	5.18
1.5	0.147	0.073	6.6	11.66
2.0	0.260	0.129	6.6	20.73
2.5	0.410	0.2	6.6	32.39

Relación propileno/benceno = 1.5

Diámetro (m)	Conversión de Propileno	Conversión de Benceno	Longitud del Reactor (m)	Volumen de reactor (m ³)
0.5	0.025	0.0127	9.5	1.86
1	0.10	0.050	9.5	7.46
1.5	0.22	0.110	9.5	16.78
2.0	0.39	0.196	9.3	29.21
2.5	0.61	0.305	9.2	45.16

Nuevamente se vio la necesidad de incluir otro reactor. Recordemos que se debe enfriar la corriente de salida antes de alimentarla al tercer reactor . Se hicieron los cálculos necesarios y se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 21 Resultados correspondientes al tercer reactor del sistema reaccionante.

Relación propileno/benceno = 1.0

Diámetro (m)	Conversión de Propileno	Conversión de Benceno	Longitud del Reactor (m)	Volumen de reactor (m ³)
0.5	0.04	0.010	10	1.96
1	0.12	0.022	9.5	7.46
1.5	0.10	0.05	8	14.14
2.0	0.18	0.09	8.5	26.7
2.5	0.28	0.15	9.3	45.65

Relación propileno/benceno = 1.2

Diámetro (m)	Conversión de Propileno	Conversión de Benceno	Longitud del Reactor (m)	Volumen de reactor (m ³)
0.5	0.04	0.02	9	1.76
1	0.13	0.06	9	7.06
1.5	0.3	0.15	9	15.9
2.0	0.52	0.26	8.5	26.7
2.5	0.82	0.40	8.5	41.72

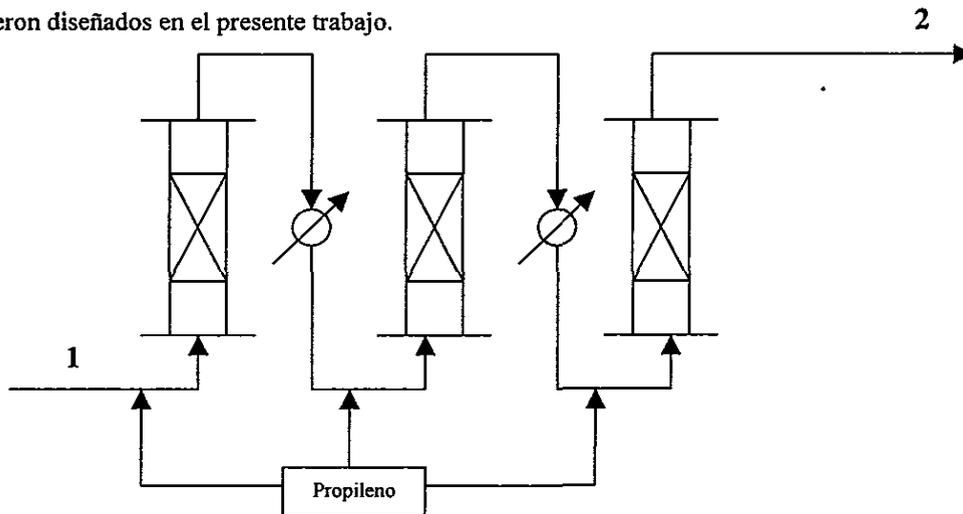
Relación propileno/benceno = 1.5

Diámetro (m)	Conversión de Propileno	Conversión de Benceno	Longitud del Reactor (m)	Volumen de reactor (m ³)
0.5	0.04	0.02	9.5	1.86
1	0.12	0.06	9.5	7.46
1.5	0.30	0.15	9.5	16.78
2.0	0.48	0.23	9.0	28.27
2.5	0.76	0.38	9.0	44.17

Una vez mas la relación propileno/benceno = 1.2 es favorecida en cuanto a conversión de benceno. Siendo un reactor de 41.72 m³ con un diámetro de 2.5m el que presenta la mayor conversión de benceno, 40% con respecto a su corriente de alimentación. Esta conversión corresponde a un 14% la conversión de benceno con respecto a la alimentación del primer reactor, dándonos una conversión global del 78.5% con lo cual se logra disminuir el benceno a niveles del 1% en volumen.

VII.3 Propuesta del sistema reaccionante

De tal modo la propuesta del sistema reaccionante se resume en la figura 14 donde se contemplan tres reactores tubulares en serie con intercambio de calor entre ellos para mantener una temperatura de alimentación de 350°C en cada uno de ellos, para alcanzar una conversión global de benceno del 78%. La alimentación de propileno se hará en paralelo, es decir se agregará a la entrada de cada reactor en la proporción fijada por la sección pasada. Los enfriadores que se presentan entre cada uno de los reactores no fueron diseñados en el presente trabajo.



1. Corriente de domos de la segunda torre fraccionadora 2. Gasolina reformulada

Figura 14 Propuesta del sistema reaccionante

Número de reactor	Volumen de reactor (m ³)	Conversión Acumulada a la salida
Primero	30	0.490
Segundo	45	0.645
Tercero	42	0.785

El balance de masa considerando la corriente mostrada en la tabla 8 queda de la siguiente manera:

Compuesto (lbmol/ h)	Entrada al primer Reactor	Salida del primer Reactor	Entrada al segundo Reactor	Salida del segundo Reactor	Entrada al tercer Reactor	Salida del tercer Reactor
Propileno	52.4	0.52	32.9	12.8	18.6	3.3
Benceno	43.7	22.3	22.3	15.5	15.5	9.4
Tolueno	0	21.4	21.4	28.2	28.2	34.3
Segunda tolueno	0	13.1	13.1	18.1	18.1	21.1
Gasolina	339.2	339.2	339.2	339.2	339.2	339.2
Temperatura (°C)	350	365	350	365	350	365
Presión (atm)	213	213	213	213	213	213

VII.4 Síntesis del proceso

En función de los resultados obtenidos en la simulación de la corriente de alimentación al sistema reaccionante (Capítulo IV), y la simulación del sistema reaccionante por sí solo, fue imposible pasar por desapercibido la dependencia tan estrecha que ejerce el arreglo de reactores sobre las condiciones de la 2ª torre mostrada en la figura 9.

Esto quiere decir que el sistema reaccionante impone las condiciones a las que debe trabajar la torre para que la modificación propuesta rinda los resultados esperados y por consiguiente cumpla con el objetivo del trabajo. Debe notarse que el cálculo de la 2ª torre en la sección IV.4 se hizo sobre la base de obtener una corriente rica en benceno con el único fin de tener una idea acerca de las condiciones a las que trabajaría el reactor. Sin embargo conforme se avanzó en el desarrollo del sistema reaccionante, dicho cálculo se vio modificado con el fin de satisfacer las condiciones ya mencionadas. Estamos hablando entonces de un proceso simultáneo de solución de la torre y reactor, donde este último es el que impone la manera de trabajar del primero. Las tablas 8, 9 y 10 presentadas en el capítulo IV.4 son las correspondientes a las condiciones idóneas a las que debe trabajar la 2ª torre para brindar resultados adecuados. En su momento no se hizo mención de lo pasado para evitar confusiones y poder así darle una mayor claridad al texto.

Por último solo resta mencionar que a la salida del tercer reactor deberá instalarse un separador que remueva el propileno que no reacciona y que de estar presente en una gasolina traería problemas a los automotores que la utilicen. El cálculo del separador no se hace en este trabajo, sin embargo su solución no debe ser compleja, dada las características del propileno y los demás compuestos a la salida del reactor.

A continuación se presenta en la figura 15 la modificación integrada para la reformulación de gasolinas, con su respectivo balance de masa, diseñada en base a la cinética desarrollada en el Laboratorio de investigación hasta el momento.

El balance de masa presentado supone la separación completa y única del propileno, esto es, que todo el propileno que no reacciona se recupera libre de otros compuestos, por lo cual su recirculación no presenta cambios más que en una de las corrientes de alimentación de propileno. El cálculo de dicho separador no se hizo dada la clara falla del modelo cinético en predecir correctamente el comportamiento real de la reacción de propilación de benceno. Sin embargo es cierto que el estudio hecho nos ha dado una buena idea de la forma que tendrá la modificación a la reformadora catalítica de Naftas para producir gasolina reformulada.

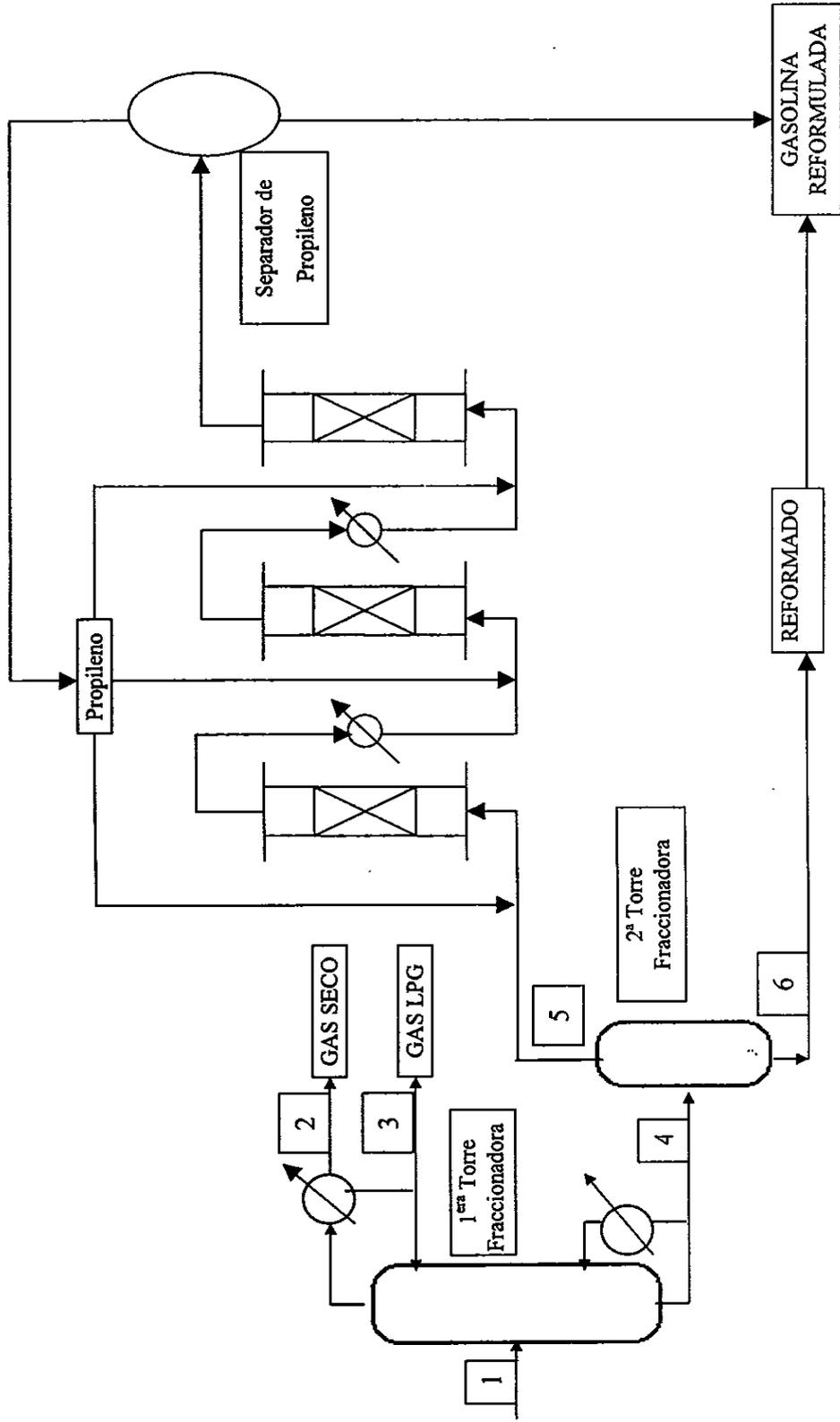


Figura 15 Propuesta preliminar de modificación al proceso de Reformación Catalítica de Naftas para la producción de gasolina reformulada

Propuesta preliminar de modificación al proceso de reformación catalítica de naftas para la producción de gasolinas reformuladas

Comiente/Flujo (lbmol/h)	Balance de Materia											RF	
	1	2	3	4	5	6	E1R	S1R	E2R	S2R	E3R		S3R
Temperatura (°F)	315	54.9	54.9	494.4	367	526.4	662	694.4	662	694.4	662	694.4	
Presión (psi)	280	266	266	273	213.4	213.4	213.4	213.4	213.4	213.4	213.4	213.4	
Hidrógeno	9.2	0	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Metano	0.5	0.4	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Eetano	1.8	0.8	1.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Propano	11.5	1.9	9.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
n-Butano	6.9	0.4	6.3	0.2	0.2	0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
i-Butano	3.1	0.2	2.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
n-Pentano	64.3	0.1	5.8	58.4	58.4	0	58.4	58.4	58.4	58.4	58.4	58.4	
n-Hexano	184.3	0	0	184.3	183.2	1.1	183.2	183.2	183.2	183.2	183.2	183.2	
n-Heptano	106.1	0	0	106.1	49.2	56.9	49.2	49.2	49.2	49.2	49.2	49.2	
n-Octano	42.8	0	0	42.8	0.4	42.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
n-Nonano	11.2	0	0	11.2	0	11.2	0	0	0	0	0	0	
n-Decano	8.6	0	0	8.6	0	8.6	0	0	0	0	0	0	
Benceno	45.4	0	0	45.4	43.7	1.7	43.7	22.28	15.5	15.5	15.5	9.4	
Tolueno	161.1	0	0	161.1	0.8	159.3	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
o-Xileno	268	0	0	268	0.3	267.7	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
n-Propilbenceno	168.7	0	0	168.7	0	168.6	0	0	0	0	0	0	
n-Butilhexano	125.7	0	0	125.7	0	125.7	0	0	0	0	0	0	
Ciclohexano	46.5	0	0	46.5	40.5	5.9	40.5	40.5	40.5	40.5	40.5	40.5	
Metilciclohexano	48.3	0	0	48.3	6.1	42.2	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	
Cumeno	0	0	0	0	0	0	0	21.4	28.2	28.2	34.3	34.3	
Producto secundario	0	0	0	0	0	0	0	13.1	18.1	18.1	21.1	21.1	
Propileno	0	0	0	0	0	0	51.4	0.52	12.8	18.6	3.3	3.3	
Total (lbmol/h)	1314	12.8	26	1275.3	382.8	891.3	434.2	396.4	428.78	413.7	419.5	407.2	1298.5

Identificación de Corrientes

Corriente 1	Efluente de reactores de la Reformadora catalítica de naftas.
Corriente 2	Salida de gas seco
Corriente 3	Gas LPG
Corriente 4	Corriente de reformado de la 1ª torre fraccionadora
Corriente 5	Domos de la 2ª torre fraccionadora
Corriente 6	Corriente de reformado de la 2ª torre fraccionadora
Corriente E1R	Alimentación al 1er reactor
Corriente S1R	Salida del 1er reactor
Corriente E2R	Alimentación al 2do reactor
Corriente S2R	Salida del 2do reactor
Corriente E3R	Alimentación al 3er reactor
Corriente S3R	Salida del 3er reactor
Corriente RF	Corriente de gasolina Reformulada

VIII Conclusiones

- En el proceso de alquilación de benceno con propileno catalizado con Alúmina Fluorada al 15% se encontró que las condiciones óptimas para la formación de Cumeno son 350 °C y 100 psia.
- Los principales productos secundarios de dicha reacción son el 1,3 diisopropilbenceno, el 1,4 diidopropilbenceno, el Butano y el 2 metilpentano*.
- La conversión promedio en un periodo de 96 horas, fue del 18% para el benceno y 60% para el propileno**. La selectividad de benceno y propileno a cumeno fue del 80% y 45% respectivamente.
- La discrepancia entre los valores experimentales de conversión de benceno y los predichos por el estudio termodinámico sugieren que a las condiciones de operación de 350°C y 100psia, la reacción es controlada por la cinética de la misma.
- La estabilidad del catalizador fue puesta a prueba al usarse durante 96 horas continuas*** en la unidad EPC. Dicho catalizador presentó pérdida de área superficial, volumen de poros, y acidez hasta en un 30%. Simultáneamente la actividad del catalizador disminuyó tanto para el benceno como para el propileno hasta un valor límite de 16% y 56% respectivamente.
- La selectividad del benceno y propileno a cualquier producto, parece ser independiente de las condiciones de reacción en el rango de operación comprendido entre 320–350 °C y 80-120 psia.
- La selectividad de benceno y propileno a productos dialquilados y trialquilados es de 15% y 3% respectivamente. Dado que los productos dialquilados tienen características deseables para una gasolina, podemos considerar su formación como favorable al proceso de propilación del benceno. Por su parte los productos trilaquilados no representan problemas al proceso por no formarse en cantidades importantes.

- El catalizador alúmina fluorada al 15% puede ahora prepararse en pastilla con prácticamente las mismas propiedades texturales que las de catalizadores hechos en polvo en estudios precedentes²¹. El nuevo método de preparación, no solo es capaz de reproducir propiedades texturales sino también de reducir considerablemente el tiempo de preparación.
- El diseño del sistema reaccionante revela que el modelo cinético, desarrollado hasta el momento en el Laboratorio de Investigación en procesos es impreciso, es decir, no reproduce correctamente la realidad experimental. Sin embargo se debe notar que dicho estudio da una buena idea de la forma que tendrá la modificación a la Reformadora Catalítica de Naftas para producir gasolina reformulada.

* Estudios precedentes consideraban al metilciclopentano como el principal producto secundario.
** 125 % de aumento en la conversión de benceno obtenida hasta el momento en el Laboratorio.
*** El periodo mas largo de reacci{on hecho hasta el momento era de 36 horas continuas.

IX Bibliografía

1. BALZHISER, R. E. , *Chemical Engineering. Thermodynamics*. Prentice Hall, U.S.A. 1972, 696 p.
2. DELANNAY, FRANCIS, *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, NewYork and Basel, Décima edición, U.S.A. 1995 409 p.
3. DE LA PEÑA, M.R. , *Introducción al Análisis Ing. de los Reactores Químicos*, Limusa, México, 1981, 346 p.
4. GOELZER, ALAN R. , "Refiners have several options for reducing gasoline benzene", Oil & Gas Journal, Sep.13 1993, p.p. 63-69.
5. HARPER E.F, "Alkylation of benzene with propylene over Alumina Silicate", Industrial and Laboratory Alkilations, Revista # 23, p.p. 371-396.
6. HIMMELBLAU, D.M. , *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*, Quinta Edición, Prentice Hall, U.S.A. 1989, 755 p.
7. HOUSE, H.Q. , *Modern Synthetic Reactions*. W.A Benjamin Publishers, London 1972, 856p.
8. KIRK-OTHMER, *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*. Cuarta edición, Wiley Interscience, U.S.A. 1991, Volumen II, p.p 85-112
9. LEVENSPIEL O, *Chemical Reaction Engineering*, Tercera Edición, John Wiley & Sons, USA 1992.
10. MACKETTA, JOHN J. , *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*. Tercera edición, Dekker, U.S.A. 1977, Volumen II, p.p. 414-451.
11. MALECKA, ANNA, "Cumene cracking on D: Acid Catalyst", Enero 1997, p.p. 121-128.
12. MARCH, JERRY, *Advanced Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, Tercera edición, U.S.A. , 1985, 1346p.
13. PANMING, JIAN, "Alkylation of benzene with propene to produce cumene", Applied Catalysis, Volumen 91, 1992, p.p. 125-129.
14. REID, ROBERT, PRAUSNITZ, J, POLING, B. , *The Properties of gases and liquids*. Cuarta Edición, McGraw-Hill, International edition, 1988, 741p.
15. RIEYEL, EMIL R., *Rieyel's Handbook of Industrial Chemistry*. Séptima Edición, VNR, Canadá 1982, p.p.788-789.

16. SEYMOUR A, *Refining and Reformulation: The challenge of green motor fuels*, Oxford Institute of Energy Studies, Aldgate Press, Oxford 1992.
17. SMITH J.M, *Chemical Engineering Kinetics*, Tercera edición, McGraw-Hill 1981.
18. ULLMANN'S, J. , *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Quinta Edición, VCH, Alemania 1985, Volumen I , p.p. 185-220.
19. WEI D. H, MOSER M.D, HAIZMAN R. S. , "An Update on Catalytic Reforming" , Chemical Technology Development, Octubre 1996, p.p. 37-41.
20. WINGROVE, ALAN S. , *Organic Chemistry*, Harper & Row Publishers, London 1972, 856 p.
21. "Modificaciones a la reformación catalítica de naftas para la producción de gasolinas reformuladas", Tesis Doctoral , M.en C. Rodriguez Otal L.M., UNAM, México D.F, 1998.
22. "Desarrollo de catalizadores γ Al_2O_3 -nF. Efecto de la acidez en la reacción de alquilación de benceno con propileno", Tesis de Licenciatura, Feria H. Everardo., UNAM FES Zaragoza, México D.F., 1997.
23. "Simulación y propuesta de mejoras a la planta reformadora de naftas de la refinería de Tula, Hidalgo, Tesis de Licenciatura, Pérez Romo Patricia, UNAM, México D.F. , 1994.
24. Secretaria de desarrollo social "Contaminación atmosférica- Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles", Norma Oficial Mexicana NOM-086-ECOL-1994.
25. Seminario de caracterización de sólidos porosos mediante adsorción de gases : Principios, instrumentación y aplicaciones. Quantachrome Corporation. , México D.F., Octubre 1996
26. Autosorb 1 gas Sorption System, Quantachrome Corporation. 1996