

24



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

ESTUDIO DE LA CINETICA DE LAS REACCIONES  
DE HIDRODESULFURACION DE DIESEL,  
ANALISIS DE MODELOS TERMODINAMICOS,  
SIMULACION Y OPTIMIZACION DEL PROCESO

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

**INGENIERA QUIMICA**

**P R E S E N T A**

**MARIAJOSE CASTELLANOS ARROYO**



MEXICO D. F.

1999

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. Enrique Bazúa Rueda
Vocal	Prof. Jorge Ramírez Solís
Secretario	Prof. Raymundo Cruz Almanza
1er. Suplente	Prof. Celestino Montiel Maldonado
2o. Suplente	Prof. Rafael Herrera Najera

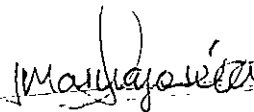
Facultad de Química, Conjunto E.

Dr. Enrique Bazúa Rueda



---

Mariajosé Castellanos Arroyo



---

*Este trabajo lo dedico:*

*A mis padres y mi hermana,*

*Mi familia y amigos,*

*Con todo mi cariño,*

*Gracias.*

*"Estoy muy contento de vivir entre ustedes, personas jóvenes y felices. Si un viejo estudiante pudiera decirles unas palabras serían éstas: Nunca tomen el estudio como un deber, sino como la envidiable oportunidad de aprender a conocer la influencia liberadora que la belleza ejerce en el espíritu para alegría personal de ustedes y beneficio de la comunidad a la que pertenecerá su trabajo futuro."*

*Albert Einstein*

## ÍNDICE

	Página
I RESUMEN.	2
II UBICACIÓN DEL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN DE DIESEL EN UN ESQUEMA DE REFINACIÓN DE PETRÓLEO.	5
III DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.	11
IV EL SISTEMA DE COMPONENTES.	14
V EL SISTEMA REACCIONANTE — MECANISMOS DE REACCIÓN.	19
VI DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO.	28
VII MODELO DE COMPORTAMIENTO DEL REACTOR.	45
VIII ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES TERMOFÍSICAS.	52
IX SIMULACIÓN DEL PROCESO.	70
X OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO.	86
XI CONCLUSIONES.	101
BIBLIOGRAFÍA.	103
APÉNDICE	108

FALTA PAGINA

No.

1

## I RESUMEN.

Los licenciadores del proceso de hidrodesulfuración de diesel basan sus diseños en información generada en planta piloto, en donde se determinan los parámetros fundamentales relacionados con la química del proceso. Particularmente, las nuevas especificaciones de azufre requeridas (500 ppm), exigen mucho cuidado en la definición de las condiciones de operación. En planta piloto se establecen los parámetros de:

- Temperatura de reacción.
- Presión.
- Relación de hidrógeno a hidrocarburos.
- Espacio velocidad
- Pureza del hidrógeno.

De esta manera, el ingeniero responsable del diseño se enfoca a proponer un esquema que permita cumplir con estas condiciones, de las que se derivan:

- El sistema de calentamiento de la corriente de alimentación, incluyendo intercambio térmico y calentamiento a fuego directo.
- La potencia de las bombas y compresor de alimentación de hidrógeno para alcanzar la presión requerida.
- El flujo y potencia del compresor de recirculación de hidrógeno.
- La masa de catalizador y tamaño del reactor.
- La purga de hidrógeno y flujo de reposición, así como esquemas para su purificación.
- Las bases para la definición de espesores de tubería y equipo.

Los grados de libertad del diseñador se restringen entonces a la topología y dimensiones del intercambio térmico y de la sección de fraccionamiento.

En este trabajo se pretende contribuir a proporcionar al diseñador elementos adicionales para el diseño, de tal manera que los parámetros antes referidos que se generan en planta piloto (tres o cuatro puntos a lo sumo), se conviertan en variables de decisión sujetas a criterios de optimización.

Para lograr este propósito es necesario contar con un modelo representativo del reactor de hidrodesulfuración, que permita determinar su comportamiento en función de las condiciones operativas. (nuevamente presión, temperatura, relación hidrógeno a hidrocarburos, espacio velocidad y pureza del hidrógeno).

Se da una orientación fundamental al establecimiento del modelo, estudiando los mecanismos de las reacciones de hidrogenólisis, hidrogenación e hidrodescomposición que participan en el proceso; se propone un modelo cinético con base en los mecanismos, tomando como referencia estudios previos reportados en la literatura que se modifican con ideas originales. Además, los parámetros del modelo que incluyen constantes de velocidad de reacción y constantes de equilibrio de adsorción de las especies reaccionantes en los sitios activos del catalizador, se ajustan usando información

experimental de literatura y se verifican con datos de un diseño industrial del Instituto Mexicano del Petróleo, y con el comportamiento real de una instalación de Petróleos Mexicanos.

El diseño industrial, con simplificaciones en el esquema de proceso, se toma como referencia para primero probar el modelo y después demostrar su utilidad para mejorar el proceso, incorporando estrategias de optimización de los parámetros fundamentales antes referidos. Se define una función objetivo de tipo económico, basada en los costos de operación y depreciación directamente relacionados con las variables de decisión. Se incluye el costo de los equipos de intercambio de calor, horno, compresor y reactor, además del catalizador; se calcula el costo de la energía del horno y del compresor, se incluye el valor del diesel perdido por hidrodeshcomposición, dándose un crédito por formación de gasolina, y se considera el costo del hidrógeno de reposición. Las expresiones de costo de inversión se ponen en función de las capacidades de los equipos tomando precios de referencia para una capacidad y aplicando la regla del exponente:  $\text{Costo}_y = \text{Costo}_x (\text{Capac}_y / \text{Capac}_x)^n$ , y para los costos de energía, del hidrógeno, diesel y gasolina, se usan los precios de transferencia de Petróleos Mexicanos. El modelo de optimización está sujeto a dos restricciones de desigualdad, la primera relacionada con una temperatura límite (380 °C) por consideraciones de desactivación acelerada del catalizador, y la segunda que asegure que no se exceda la especificación límite de azufre en el producto (500 ppm).

Se estudia cómo afecta a la economía del proceso cada una de las variables, que se van incorporando una a una en forma aditiva en la optimización. De esta manera se determina el potencial de mejoramiento del proceso de referencia y la importancia de contar con un modelo representativo del sistema reaccionante.

Para la simulación se utiliza el simulador comercial Aspen Plus, al que se incorpora una subrutina de usuario escrita en Fortran 90 con el modelo del reactor. El programa se desarrolla y prueba exhaustivamente usando Fortran para "Windows" antes de incorporarse al simulador, teniendo como ingrediente principal el método de Runge Kutta como técnica numérica para la solución del sistema de ecuaciones diferenciales resultantes. El ajuste de parámetros del modelo cinético, que implica la minimización de la función (no lineal) suma de errores al cuadrado, se hace con la herramienta "Solver" de la hoja electrónica "Excel" con un macro interactivo con "Visual Basic", donde se programan las expresiones cinéticas de hidrogenólisis, hidrogenación e hidrodeshcomposición con las que se calculan los valores estimados que se comparan con la información experimental. Para las dos primeras reacciones se cuenta con información experimental de velocidades de reacción referidas al dibenzotiofeno, que se adopta como especie química representativa de los compuestos de azufre presentes en la fracción diesel, y los modelos involucran 8 parámetros la primera y 6 la segunda, relacionados con las expresiones de Arrhenius de variación con la temperatura de las constantes cinética y de equilibrio de adsorción del dibenzotiofeno, hidrógeno y sulfhídrico. La información experimental cuenta con 50 puntos distribuidos en tres series de temperatura 275, 300 y 325°C, si bien la temperatura mayor está ligeramente por debajo del intervalo de temperatura de diseño (340-380°C), la bondad del ajuste que se determina con un



análisis estadístico riguroso y la base mecanística del modelo permiten una extrapolación con confianza, lo que además se ratifica al reproducirse el comportamiento industrial. Para la tercera reacción se dispone de datos de rendimiento de las fracciones ligeras generadas en la hidrodeshcomposición de un reactor industrial a condiciones de presión, temperatura, espacio velocidad y concentración de hidrógeno conocidas y los rendimientos negativos de las pesadas. En este caso el ajuste del modelo cinético propuesto requiere su incorporación al modelo del reactor que consiste en un conjunto de expresiones diferenciales de variación de las concentraciones contra la longitud del lecho; el cálculo de la función error involucra la solución de estas ecuaciones con un método numérico, lo que se incorpora como parte de la minimización de la función suma de errores al cuadrado; el modelo cinético es original y consiste en 171 reacciones y 342 parámetros que se agrupan a través de relaciones funcionales de los pesos moleculares de los hidrocarburos descompuestos y generados, con lo que se simplifica a un modelo de sólo 10 parámetros que es el que finalmente se ajusta tomando como información experimental los datos individuales de rendimiento (positivo o negativo) disponibles para las especies ligeras y pesadas (18 puntos). La bondad del ajuste también se confirma con un análisis estadístico formal.

Otro factor importante en el diseño del proceso es la selección de los métodos de estimación de las propiedades termofísicas, particularmente entalpia y constantes de equilibrio físico. Se selecciona el método más adecuado después de una comparación contra datos experimentales de constantes de equilibrio físico en presencia de hidrógeno y los pseudocomponentes representativos de una fracción diesel, analizando las siguientes opciones de predicción:

- Grayson Streed
- Soave-Redlich-Kwong con parámetros binarios de interacción.
- Soave-Redlich-Kwong con parámetros binarios de interacción y modificación de Boston & Mathias.
- Soave-Redlich-Kwong con parámetros de interacción de Huron Vidal.
- Peng-Robinson con parámetros binarios de interacción.
- Peng-Robinson con parámetros binarios de interacción y modificación de Boston & Mathias.
- Peng-Robinson con parámetros de interacción de Huron Vidal.

La simulación y optimización del proceso se realiza con el método que se encuentra más apropiado. Posteriormente se asume que el ingeniero de diseño hubiera seleccionado otro método no apropiado para el sistema, y se repite el análisis de simulación y optimización del proceso, con lo que se determinarían las características de un nuevo diseño optimizado utilizando un método que no representa adecuadamente el comportamiento termodinámico. Manteniendo ahora los parámetros de este diseño (área de los intercambiadores de calor, potencia del compresor, carga térmica del horno, masa de catalizador e hidrógeno de reposición), se simula el proceso retomando el método de estimación correcto. Se observará la especificación que se obtendría del diesel producto, de donde se desprenderá la grave importancia de una selección adecuada de los métodos de estimación de las propiedades termodinámicas.

## II UBICACIÓN DEL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN DE DIESEL EN UN ESQUEMA DE REFINACIÓN DE PETRÓLEO.

La mezcla de petróleo y gas natural que se extrae de los yacimientos petrolíferos pasa por una batería de separación donde a través de etapas de expansión y compresión se separan gas y líquido para su ulterior procesamiento en instalaciones donde el gas se trata para eliminar los compuestos ácidos ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ), y se recuperan los licuables en procesos criogénicos para la producción de gas licuado de petróleo (GLP), gasolina natural y gas combustible, que a través de gasoductos se transporta a diversas instalaciones industriales y plantas termoeléctricas. El líquido, que corresponde al petróleo crudo, se envía por oleoductos a las refinerías, donde se inicia el proceso de producción de los diversos combustibles automotrices e industriales, lubricantes, ceras y solventes con una separación basada en la destilación fraccionada de los diversos hidrocarburos presentes.

**Destilación Atmosférica y al Vacío.** Este es el primer proceso que aparece en una refinería. El petróleo que se recibe por ductos desde las instalaciones de producción, se almacena en tanques cilíndricos de gran tamaño, de donde se bombea a las instalaciones de este proceso. El petróleo se calienta en un tren de intercambiadores de calor y en un equipo a fuego directo y pasa a una columna de destilación que opera a presión atmosférica en la que, aprovechando la diferente volatilidad de los componentes, se logra una separación en diversas fracciones que incluyen gas de refinería, GLP, nafta, querosina, gasóleo, y un residuo que corresponde a los compuestos más pesados que no llegaron a evaporarse. En una segunda columna de destilación que opera a condiciones de vacío (10 mmHg), se logra la vaporización adicional de un producto que se denomina gasóleo de vacío, y se utiliza como materia prima en otros procesos donde se convierte en productos ligeros de mayor valor.

De esta manera en las dos etapas de destilación, el petróleo se separa en fracciones que después de procesamientos adicionales, darán origen a los productos principales que se venden en el mercado: el gas LP (comúnmente utilizado en las estufas domésticas), gasolina para los automóviles, turbosina para los aviones jet, diesel para los vehículos pesados y combustóleo para el calentamiento en las operaciones industriales.

Pero estos productos tienen que cumplir con una serie de especificaciones que aseguren su comportamiento satisfactorio. Originalmente, las especificaciones tuvieron un enfoque eminentemente técnico, como el número de octano de la gasolina, o el de cetano del diesel, o el punto de humo de la querosina, o la viscosidad del combustóleo; actualmente, las consideraciones de protección ambiental han incorporado muchos más requerimientos, limitándose, por ejemplo en la gasolina, el contenido del azufre (este compuesto al quemarse, produce dióxido de azufre que al pasar a la atmósfera se oxida, y con el agua da origen a la lluvia ácida), el benceno (que es un hidrocarburo que tiene carácter cancerígeno), las olefinas y los aromáticos (que son familias de hidrocarburos altamente reactivas en la atmósfera, promotoras de la formación de ozono); la presión de vapor (que debe limitarse para reducir las emisiones evaporativas en los automóviles y gasolineras), e inclusive se requiere la presencia de compuestos oxigenados que no

ocurren naturalmente en el petróleo (estos compuestos favorecen la combustión completa en los motores automotrices).

La sola destilación del petróleo crudo no permitiría cumplir con las especificaciones que rigen a los combustibles de hoy en día, ni los rendimientos naturales corresponderían a las demandas del mercado. De esta manera, se tienen que incorporar procesos de refinación que modifiquen la estructura química de los hidrocarburos presentes en las fracciones, y permitan hacer los ajustes necesarios en términos de calidad y cantidad relativa de los productos.

La mayoría de los procesos químicos que participan en la industria de refinación del petróleo están basados en el uso de catalizadores, cuyo papel es el permitir que ocurran reacciones que en condiciones normales no serían posibles; funcionan modificando la velocidad de las reacciones, permitiendo así su aplicación industrial en condiciones económicamente atractivas, y además modifican selectivamente las velocidades de varias reacciones posibles, favoreciendo la reacción buscada para asegurar que se logre la mejor conversión de los productos reaccionantes y que el rendimiento de los productos deseados sea satisfactorio. Existen, sin embargo, algunos procesos químicos de refinación del petróleo que no usan catalizadores, basándose exclusivamente en el uso de muy altas temperaturas para provocar, por ejemplo, la descomposición de hidrocarburos pesados en otros de menor peso molecular.

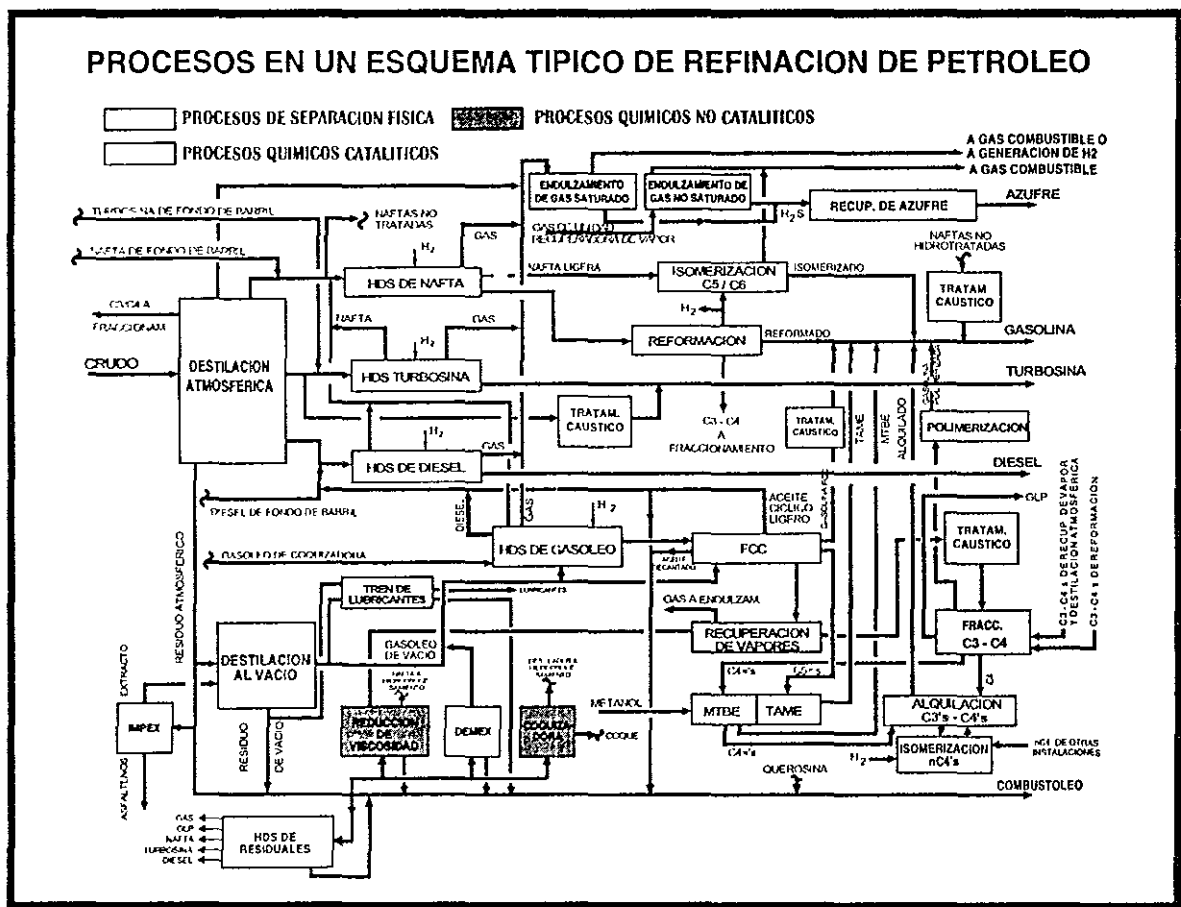


Fig.1

Además de la destilación atmosférica y al vacío, los procesos de refinación más importantes son los siguientes:

**Hidrotratamiento.** En forma generalizada, en los combustibles de hoy día se reducen los compuestos de azufre, para evitar daños ambientales por lluvia ácida. Al proceso que se utiliza para este propósito y al cual se someten las diferentes fracciones que se obtienen en la destilación atmosférica y al vacío se le denomina hidrotratamiento o hidrodesulfuración, por estar basado en el uso de hidrógeno que reacciona con los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos para formar ácido sulfhídrico; en un procesamiento posterior, este compuesto se convierte en azufre elemental sólido que tiene aplicación industrial en la producción de ácido sulfúrico. En el proceso ocurren reacciones adicionales que permiten complementar el tratamiento al eliminar también compuestos nitrogenados, convertir las olefinas en compuestos saturados y reducir el contenido de aromáticos. El hidrotratamiento requiere de altas presiones y temperaturas, y la conversión se realiza en un reactor químico con catalizador sólido constituido por  $\gamma$ -alúmina impregnada con molibdeno, cobalto y/o níquel. El tratamiento de las corrientes de nafta cumple con el propósito fundamental de permitir su procesamiento ulterior en unidades de reformación e isomerización que se describen más adelante; en estos procesos se utilizan catalizadores con metales nobles que se envenenan aun con pequeñas cantidades de azufre, y justamente el hidrotratamiento se orienta a reducir el contenido de azufre a niveles inferiores a 0.3 ppm. En el caso del diesel, el proceso de hidrodesulfuración tiene el propósito de obtener un producto con la especificación que demanda el mercado; tanto en los Estados Unidos como en México se ha adoptado un nivel máximo de 500 ppm de azufre. El proceso permite también ajustar el contenido de aromáticos y el índice de cetano que está relacionado con la capacidad de autoignición que se requiere en los motores a diesel.

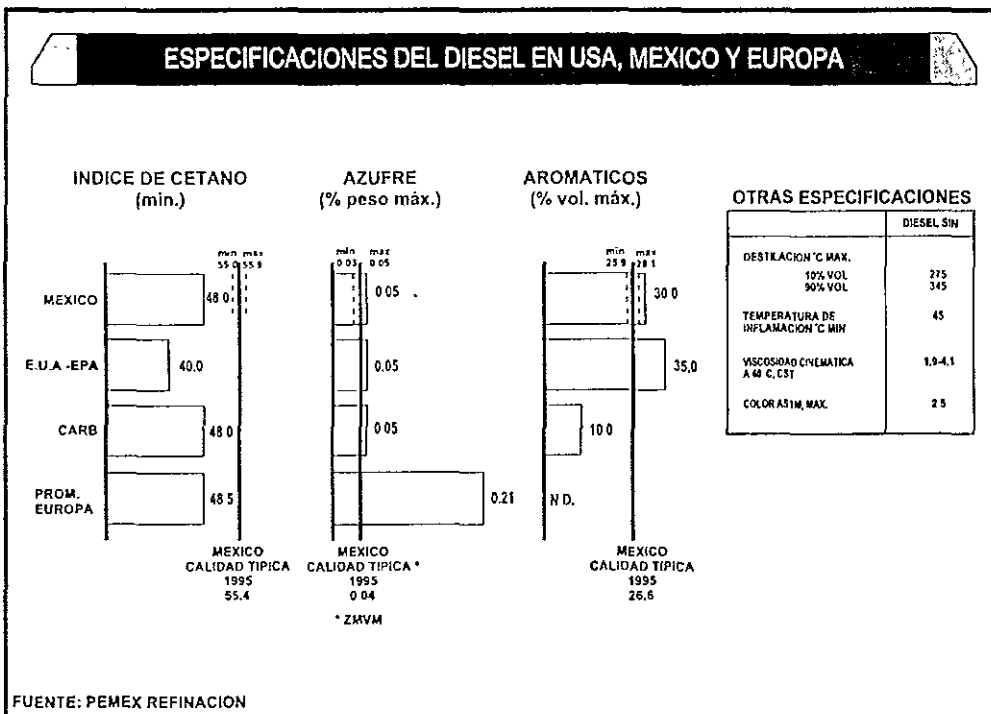


Fig.2

**Reformación de nafta.** Los cortes de nafta que se obtienen por destilación directa de cualquier tipo de petróleo presentan un número de octano muy bajo (45 a 55), y serían inaplicables para la gasolina que requieren los automóviles modernos (octanajes de 80 a 100). Es necesario entonces modificar la estructura química de los compuestos que integran las naftas, y para ello se utiliza el proceso de reformación en el que a condiciones de presión moderada y alta temperatura, se promueven reacciones catalíticas conducentes a la generación de compuestos de mayor octano como son los aromáticos y las isoparafinas. Simultáneamente en las reacciones se produce hidrógeno, que se utiliza en la misma refinería en los procesos de hidrotratamiento. Las reacciones son promovidas por catalizadores basados en  $\gamma$ -alúmina como soporte de metales activos (platino-renio o platino-estaño).

**Isomerización.** Los isómeros son moléculas que tienen el mismo tipo y cantidad de átomos, pero con diferente estructura en su conformación. En el caso particular de las parafinas, que son hidrocarburos constituidos por cadenas de átomos de carbono asociados a hidrógeno, se tienen para una misma fórmula general ( $C_nH_{(2n+2)}$ ) una gran variedad de estructuras; cuando la cadena de átomos de carbono es lineal, el compuesto se denomina parafina normal, y si la cadena es ramificada, el compuesto es una isoparafina. En el grupo de parafinas que forman parte de las gasolinas, las isoparafinas tienen número de octano superior a las parafinas normales, de tal manera que para mejorar la calidad del producto se utiliza un proceso en el que las parafinas normales se convierten en isoparafinas a través de reacciones de isomerización. La práctica es separar por destilación la corriente de nafta en dos cortes, ligero y pesado; el ligero que corresponde a moléculas de cinco y seis átomos de carbono se alimenta al proceso de isomerización, mientras que el pesado, con moléculas de siete a once átomos de carbono, es la carga al proceso de reformación antes descrito. Las reacciones de isomerización son promovidas por catalizador de platino soportado en  $\gamma$ -alúmina.

**Desintegración Catalítica Fluida (FCC).-** Este es un proceso de conversión de hidrocarburos pesados presentes en los gasóleos de vacío, que permite producir gasolina, y en consecuencia aumentar el rendimiento de este combustible en las refinerías, disminuyendo la producción de residuales. El proceso FCC se basa en la descomposición o rompimiento de moléculas de alto peso molecular; esta reacción se promueve por un catalizador sólido con base en zeolitas en presentación pulverizada, que se incorpora a los hidrocarburos de carga en un reactor de tipo tubular con flujo ascendente. A la salida del reactor, el catalizador se separa de los productos de reacción a través de ciclones y agotamiento con vapor, y el coque que se genera y adhiere al mismo por las altas temperaturas de reacción, se quema en un equipo especial antes de recircularse al reactor; la energía liberada en el quemado sirve para dar parte del calentamiento de la corriente de carga. En el proceso se producen, además de gasolina, productos más ligeros como gas seco (metano y etano) y fracciones de 3 a 5 átomos de carbono, de carácter olefínico, que se utilizan como materia prima en la producción de éteres y gasolina alquilada en procesos subsecuentes de la refinería. También se genera un producto pesado rico en aromáticos, conocido como aceite cíclico ligero, que se procesa en las hidrotratadoras de la fracción diesel, y otro denominado aceite decantado que se incorpora al combustóleo.

**Producción de éteres.-** Con el propósito de reducir las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos no quemados de los vehículos con motor a gasolina, se agregan a este combustible componentes que contienen oxígeno en su molécula, como es el caso de los éteres. Estos componentes se dosifican en la gasolina para obtener un contenido de oxígeno de 1 a 2% en peso y, en virtud de su alto número de octano, contribuyen al buen desempeño de este combustible en los motores. Los componentes oxigenados utilizados en la formulación de gasolinas en México son el MTBE (metil tert-butil éter) y en menor grado el TAME (tert-amil metil éter). Estos éteres se obtienen en las refinerías a partir de alcohol metílico, producido en los complejos petroquímicos, y de las olefinas ligeras (isobutileno e isoamilenos) producidas en los procesos de desintegración catalítica FCC, con el beneficio adicional de reducir el contenido de estas olefinas ligeras (importantes contribuyentes a la formación de ozono en la atmósfera).

**Alquilación.** El proceso de alquilación se basa en una síntesis química por medio de la cual se unen olefinas ligeras (propileno y/o butenos producidos en el proceso FCC antes descrito) con isobutano (proveniente de la fracción de gas LP recuperada en la destilación atmosférica del petróleo y complementada con corrientes equivalentes del procesamiento del gas natural). Al resultado de la síntesis se le denomina alquilado o gasolina alquilada, constituida por componentes isoparafínicos cuyos puntos de ebullición se ubican dentro del intervalo de la gasolina. En sus inicios el proceso tuvo como objetivo obtener un combustible aplicable a aviones de turbohélice, y aumentar el rendimiento de gasolina a partir de las diversas corrientes ligeras producidas en la refinería, pero actualmente su objetivo es producir una fracción cuyas características tanto técnicas (alto octano) como ambientales (bajas presión de vapor y reactividad fotoquímica) la hacen hoy en día, uno de los componentes más importantes de la gasolina reformulada. La alquilación es un proceso catalítico que requiere de un catalizador de naturaleza ácida fuerte, y se utilizan para este propósito ácido fluorhídrico o ácido sulfúrico.

Todos estos procesos contribuyen a la elaboración de la gasolina reformulada, que es un producto de calidad ecológica que involucra limitaciones de especies químicas específicas por su comportamiento en la atmósfera, donde por reacciones fotoquímicas se genera ozono.

**Fondo de Barril.-** La cada vez mayor disponibilidad relativa de crudo pesado, con altos contenidos de azufre y metales y bajos rendimientos de destilados, hace necesario el contar con unidades de proceso que permitan modificar estos rendimientos en conformidad con las demandas, produciendo combustibles con calidad ecológica. Esto apunta hacia la introducción de procesos de conversión que aumenten la producción de destilados y disminuyan los residuales pesados. A este tipo de procesos se les ha llamado en su conjunto procesos de fondo de barril, y constituyen ya una sección específica de la mayor parte de las refinerías. En México, esta tendencia se justifica por la necesidad de procesar cada vez mayores proporciones de crudo tipo Maya.

Entre las opciones de procesamiento, se tienen las orientadas a la producción de combustóleo de bajo contenido de azufre, utilizando el proceso de hidrotratamiento de residuos, aunque se empiezan a generalizar los esquemas de alta conversión, basados en

hidrodesintegración profunda o en coquización, para aumentar el rendimiento de destilados a expensas de la desaparición del combustóleo. Los procesos de hidrotratamiento se basan en la reacción catalítica del hidrógeno con los compuestos de azufre a condiciones severas de presión y temperatura, y con catalizadores de características muy especiales. Los procesos de hidrodesintegración se diferencian fundamentalmente en el tipo de catalizador, que se diseña para orientar las reacciones a la descomposición de las moléculas para generar productos ligeros; la presencia del hidrógeno permite que estos productos resulten de carácter no olefinico y bajos en azufre. Por otro lado, los procesos de coquización consisten en la desintegración térmica no catalítica de los residuales; la ausencia de hidrógeno hace que los productos del proceso sean ricos en olefinas y azufre, requiriendo entonces procesamiento ulterior en las unidades de hidrotratamiento de destilados; simultáneamente se produce coque de petróleo, compuesto constituido principalmente de carbón. Otro proceso basado en la descomposición térmica, bastante antiguo pero aún presente en muchas refinerías, es el de reducción de viscosidad, orientado a la autogeneración de diluentes del combustóleo para reducir el uso de destilados valiosos que también se usan para ajustar la viscosidad requerida en este producto.

**Producción de Lubricantes.-** Dentro de la industria en general, los lubricantes juegan un papel fundamental, pues evitan que el contacto continuo entre partes móviles de una máquina provoque esfuerzos por fricción que puedan llevarla a un mal funcionamiento e inclusive a su destrucción. Durante la refinación del petróleo es posible, si se desea, producir bases de lubricantes, las cuales deben cumplir en forma muy estricta con el rango de viscosidad que las caracteriza. La materia prima para obtener las bases de lubricantes es el residuo de la destilación atmosférica del petróleo, el cual se redestila a condiciones de vacío para generar cortes específicos que se denominan: especialidades, neutro ligero y neutro, generándose además en otro proceso de desasfaltización del residuo de vacío por extracción con solventes, cortes adicionales: neutro pesado, pesado y cilindros. En su conjunto, los cortes lubricanteros requieren de un procesamiento posterior que involucra plantas de desaromatización y de desparafinación, indispensables para ajustar los índices de viscosidad, o sea la variación de la viscosidad del lubricante con la temperatura, que es la propiedad fundamental que define su calidad. Simultáneamente se produce parafina suave y parafina dura.

**Endulzamiento y Recuperación de Azufre.-** La eliminación del ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) que acompaña al gas que se separa en la destilación atmosférica, y que está sobre todo presente en el gas resultante de los procesos de hidrotratamiento, es indispensable para evitar emisiones de azufre durante el quemado de dicho producto como combustible de la propia refinería. La separación del  $H_2S$  de los gases se realiza en un proceso que se denomina de endulzamiento, basado en la absorción en soluciones acuosas de aminas; la solución rica en sulfhídrico se regenera por agotamiento con vapor para recircularse a la absorción, y el  $H_2S$  separado se procesa en unidades donde primeramente se realiza una combustión parcial del mismo para generar una proporción adecuada de  $H_2S$  y  $SO_2$ , que enseguida se hacen reaccionar catalíticamente para generar azufre elemental (Proceso Claus).

### III DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.

La planta hidrodesulfuradora del diseño industrial de referencia está diseñada para procesar 35,000 BPD de una carga combinada de gasóleo atmosférico y aceite cíclico ligero, siendo su finalidad la reducción de los compuestos de azufre presentes en la carga para obtener un diesel dentro de las especificaciones actuales (500 ppm de azufre), a partir de 2% que tiene la carga combinada.

El esquema de proceso utilizado en este trabajo es una simplificación del diseño original, el cual cuenta con tres secciones principales: Reacción, Agotamiento, Compresión y Recirculación de Hidrógeno. Se toman estas secciones de una manera simplificada, para cumplir con el objetivo propuesto: verificar el modelo cinético de las reacciones de hidrotratamiento y el modelo del reactor que se van a desarrollar; demostrar la importancia de contar con estas herramientas de simulación que permiten optimizar el proceso, consiguiendo importantes beneficios; y demostrar también la importancia que tiene la selección adecuada de los modelos termodinámicos.

A continuación se hace una descripción del esquema de proceso, que se utilizó en el presente trabajo, y se presenta el diagrama de flujo correspondiente.

#### *Sección de Reacción.*

La función principal de esta sección es realizar las reacciones de hidrotratamiento catalítico de la carga combinada. La sección incluye además el calentamiento de la carga y enfriamiento del efluente del reactor, con los intercambios térmicos factibles de corrientes calientes y frías en un esquema simplificado.

La corriente de diesel proveniente de las plantas de destilación combinada y la unidad FCC, se alimenta a la planta a una presión de  $4.3 \text{ kg/cm}^2$  abs. y  $38^\circ\text{C}$ . Esta corriente se calienta en el intercambiador Carga/Diesel Producto (CC1), donde eleva su temperatura a  $113^\circ\text{C}$ ; posteriormente, con la bomba de carga (B1) eleva su presión a  $94.9 \text{ kg/cm}^2$ ; pasa al intercambiador de calor carga/efluente (CC2) donde alcanza una temperatura de  $320^\circ\text{C}$ . Después se mezcla con la corriente rica en hidrógeno que viene del intercambiador del calor (CC5) donde fue calentada de  $185$  a  $305^\circ\text{C}$ , la temperatura de la mezcla es de  $306.1^\circ\text{C}$  y se alimenta al horno de carga (H1), para calentarse a  $389.1^\circ\text{C}$ , y al mezclarse con el resto de la corriente rica en hidrógeno alcanza las condiciones de reacción ( $82 \text{ kg/cm}^2$  y  $360^\circ\text{C}$ ).

El reactor (RT1), está constituido por tres lechos fijos de catalizador, donde se llevan a cabo las reacciones de hidrotratamiento, reduciéndose el contenido de azufre y generándose compuestos ligeros por las reacciones laterales de hidrodescomposición.

La exotermicidad de las reacciones eleva la temperatura a  $380^\circ\text{C}$ , y la caída de presión en los lechos catalíticos lleva la presión del efluente del reactor a  $77.3 \text{ kg/cm}^2$ ; esta corriente se enfría a  $285.2^\circ\text{C}$  en el cambiador de calor CC2, donde como ya se mencionó intercambia calor con la corriente de carga; posteriormente sigue enfriándose en el



intercambiador de calor (CC3) que está relacionado con corrientes de otras secciones no mostradas en el diagrama, y llega al tanque separador de alta presión (F1) a  $75.2 \text{ kg/cm}^2$  y  $232.5^\circ\text{C}$ .

La mezcla líquido-vapor que llega a este equipo se separa, el líquido se envía a la Sección de Agotamiento y los vapores ingresan a la Sección de Compresión y Recirculación de Hidrógeno.

### *Sección de Agotamiento.*

La función principal de esta sección es separar los hidrocarburos ligeros del diesel desulfurado utilizando para este fin la Torre Estabilizadora (T1).

La sección recibe como carga el líquido proveniente del tanque (F1), de la Sección de Reacción, el cual se mezcla con el líquido proveniente del tanque separador (F2), de la Sección de Compresión y Recirculación de Hidrógeno; la corriente resultante se expande a  $19 \text{ kg/cm}^2$ , tomando una temperatura de  $219^\circ\text{C}$  y pasa al primer separador de diesel (F3), que separa la mezcla líquido - vapor, el líquido se envía al intercambiador de calor, (CC6), de alimentación/fondos de torre estabilizadora, saliendo a  $322^\circ\text{C}$  y  $14 \text{ kg/cm}^2$ .

El vapor del recipiente (F3), se condensa parcialmente al pasar por el enfriador de gases, (EA2), y se manda al segundo separador de Diesel, (F4), de donde el vapor se envía a gas de refinería y el líquido se mezcla con la corriente que sale del intercambiador de calor (CC6) para constituir la corriente que se alimenta al plato 10 de la torre estabilizadora (T1), ésta tiene platos 21, y opera en el domo a  $3.1 \text{ kg/cm}^2$  y  $54^\circ\text{C}$  y en el fondo a  $3.5 \text{ kg/cm}^2$  y  $337^\circ\text{C}$ .

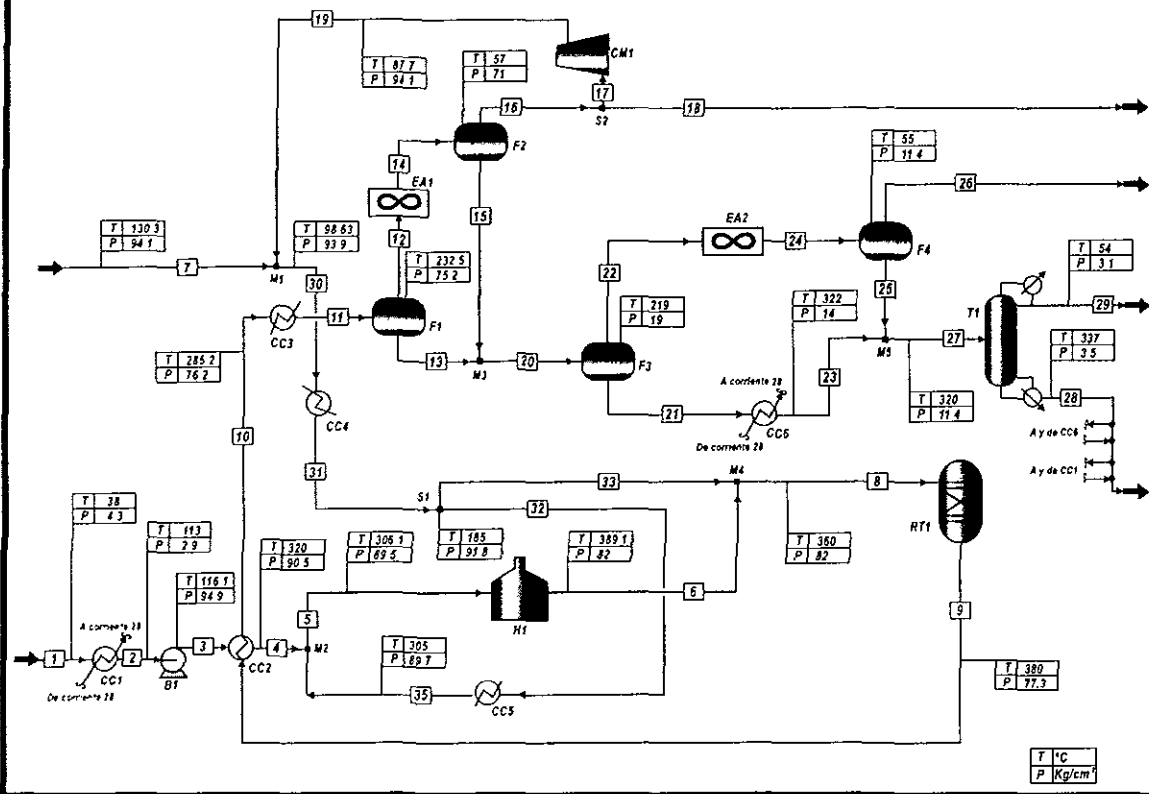
Del fondo de la torre (T1), sale una corriente de diesel desulfurado, que debe cumplir con las especificaciones descadas. El destilado es gasolina no estabilizada que se envía a las plantas de hidrodesulfuración de nafta.

### *Sección de Compresión.*

La alimentación a esta sección consiste en los vapores que se separaron en el recipiente (F1); esta corriente se alimenta al enfriador (EA1) el cual enfría la corriente de  $232.5^\circ\text{C}$  a  $57^\circ\text{C}$ , para después introducirse al tanque (F2) que separa las dos fases; el vapor se divide en dos corrientes, una de alrededor del 80% se alimenta al compresor (CM1), a fin de alcanzar la presión necesaria para su recirculación,  $94.1 \text{ kg/cm}^2$ , se mezcla con la corriente de carga de hidrógeno fresco proveniente de las unidades de reformación de naftas y se incorpora a la sección de reacción. La corriente combinada intercambia calor en (CC4) con otras secciones no mostradas en el diagrama, alcanzando una temperatura de  $185^\circ\text{C}$ .

El otro 20% constituye la purga de hidrógeno que se envía a gas de refinería; esta corriente se requiere para asegurar una pureza mínima de hidrógeno en la entrada del reactor.

**FIG. 3 DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE LA PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL DEL DISEÑO INDUSTRIAL DE REFERENCIA**



#### IV EL SISTEMA DE COMPONENTES.

Las fracciones del petróleo a partir de la gasolina se representan a través de un conjunto de pseudocomponentes que se incorporan a los modelos de comportamiento termodinámico con un tratamiento equivalente al que en éstos se da a los compuestos químicos identificables. Existen técnicas de caracterización que permiten convertir los ensayos de un crudo o sus fracciones en ese conjunto. A partir de datos que típicamente incluyen curvas de destilación TBP o ASTM y de densidad API, se genera la composición en términos de los pseudocomponentes, que se caracterizan por las siguientes propiedades: temperatura de ebullición normal, densidad relativa (spgr) y peso molecular; los modelos, como se describe en el capítulo VIII, permiten determinar los parámetros que se utilizan en los diversos métodos de estimación de propiedades termofísicas.

Estas técnicas de caracterización se han convertido en programas estándar que están incorporados en los simuladores de proceso comerciales. Para este estudio, se toma un diesel con las características mostradas en la Tabla 1, que corresponden a un diseño industrial de referencia del Instituto Mexicano del Petróleo:

*Tabla 1. Curva de destilación ASTM del diesel de la carga combinada.*

Destilación, %Vol. Liq.	ASTM D-86 °C
TIE	230
10	269
50	307
90	351
95	365
TFE	370

Con los datos de esta tabla, se procedió a caracterizar la corriente de carga utilizando el simulador SIMPROC.

El sistema de pseudocomponentes resultante de la caracterización se muestra en la Tabla 2:

*Tabla 2. Caracterización de la corriente de diesel.*

Pseudocomponente	T. ebullición (°C)	SPGR	Peso molecular	Fracción mol
PS-130 <sup>(1)</sup>	130.828	.80981	111.408	
PS-164 <sup>(1)</sup>	164.583	.83272	129.508	
PS-188	188.826	.84769	143.867	.017920
PS-211	211.428	.86057	158.447	.045143
PS-236	236.464	.87531	175.720	.041353
PS-260	259.920	.88883	193.153	.073056
PS-275	275.872	.89773	205.738	.201508
PS-293	293.330	.90720	220.169	.074952
PS-310	310.212	.91610	234.721	.070558

PS-326	326.662	.92452	249.365	.080638
PS-343	342.916	.93262	264.128	.090028
PS-356	356.093	.93901	276.155	.051605
PS-378	378.346	.94946	296.075	.114753
Compuestos de azufre <sup>(2)</sup>				.138487

- (1) Estos pseudocomponentes se agregan para representar a aquellos que participan en las reacciones de hidrot ratamiento. Por la misma razón también se incorporan los siguientes compuestos identificables: hidrógeno, metano, etano, propano, isobutano, n-butano, isopentano y n-pentano. Estos compuestos participan además en la corriente de hidrógeno fresco como se muestra a continuación.
- (2) Los compuestos de azufre se representan con el dibenzotiofeno cuya composición se calcula de tal manera que el contenido de azufre corresponda al dato de azufre total en el diesel de referencia (2% peso); los productos de la hidrodesulfuración, como se describe en el capítulo VI, requieren la incorporación de bifenilo, ciclohexilbenceno y ácido sulfhídrico.

La composición de la corriente alimentación de hidrógeno a la Planta Hidrodesulfuradora de Diesel se presenta en la Tabla 3.

*Tabla 3 Especificación de la corriente de hidrógeno de alimentación.*

Composición	H <sub>2</sub> de plantas reformadoras
H <sub>2</sub> % mol	83.00
Metano % mol	6.72
Etano % mol	5.59
Propano %mol	3.34
i Butano %mol	0.59
n butano %mol	0.54
i pentano %mol	0.15
n pentano %mol	0.07

A continuación se presenta la caracterización de los compuestos de azufre.

En realidad existe una gran variedad de compuestos de azufre que forman parte de la fracción diesel del petróleo, cuyas características dependen de la estructura y el tamaño de la molécula.

Las especies de azufre más comunes dentro de la fracción del diesel son compuestos de tipo aromático en los que predominan: los benzotiofenos (BT), los dibenzotiofenos (DBT), y los benzonaftotiofenos (BNT). Ejemplos representativos de estos pueden ser:

Tabla 4. Propiedades de algunas especies de azufre presentes en la fracción Diesel

Nombre	Fórmula	Peso molecular	Densidad g/cm <sup>3</sup>	Punto de ebullición °C
Tiofeno	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	84.14	1.073 <sup>25</sup> <sub>4</sub>	84.2
DBT	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> S	184.26	1.128 <sup>40</sup>	333
BNT	-	134.20	1.1937 <sup>40</sup>	221

Para visualizar la distribución de azufre en el gasóleo ligero se presenta la siguiente tabla con los resultados de un análisis del contenido de azufre en los crudos Istmo y Maya en la fracción de 200-400°C, que es justamente donde se ubica el rango de ebullición del diesel de carga:

Tabla 5. Distribución de azufre en la fracción Diesel de los crudos mexicanos Istmo y Maya

Rango de ebullición del corte Intervalo de temperatura °C	Contenido de S en la fracción (%peso)	
	ISTMO	MAYA
200-225	0.067	0.85
226-250	0.23	1.34
251-275	0.45	2.05
276-300	0.63	2.14
301-325	1.18	2.52
326-350	1.58	2.33
351-375	1.61	3.04
376-400	1.65	3.14
200-400	0.925	2.18

Puede verse que el contenido total de azufre en estos crudos se incrementa al aumentar el punto de ebullición en los intervalos estudiados.

Al hacerse un estudio cromatográfico se ve que las distribuciones de las diferentes familias de compuestos en ambos crudos son semejantes en lo que se refiere a los cortes en los que se concentran las diversas especies, con diferencias más cuantitativas que cualitativas. Los principales compuestos encontrados son: benzotiofeno (BT), aquilbenzotiofenos (C<sub>n</sub>-BT), dibenzotiofeno (DBT), alquildibenzotiofenos (C<sub>n</sub>-DBT) y benzonaftotiofenos (BNT). La distribución en los crudos Istmo y Maya se presentan en las tablas 6 y 7.

Tabla 6. Distribución de especies de azufre en el crudo Istmo.

T°C	201-225	226-250	251-275	276-300	301-325	326-350	351-375	376-400
%peso S								
BT	0.000							
C <sub>1</sub> -BT	0.052							
C <sub>2</sub> -BT	0.015	0.180	0.042					
C <sub>3</sub> -BT		0.050	0.337	0.015				
C <sub>4</sub> -BT			0.071	0.088				
C <sub>5</sub> -BT				0.402				

DBT				0.123	0.051			
C <sub>6</sub> -BT				0.002	0.074	0.076		
C <sub>1</sub> -DBT					0.658	0.542		
C <sub>2</sub> -DBT					0.397	0.468	0.002	
C <sub>3</sub> -DBT						0.494	0.200	
C <sub>4</sub> -DBT							0.269	
C <sub>5</sub> -DBT							0.438	
C <sub>6</sub> -DBT							0.701	
BNT								1.650

Tabla 7 Distribución de especies de azufre en el crudo Maya.

T°C	201-225	226-250	251-275	276-300	301-325	326-350	351-375	376-400
%peso S								
BT	0.040							
C <sub>1</sub> -BT	0.564	0.132						
C <sub>2</sub> -BT	0.246	0.818	0.174					
C <sub>3</sub> -BT		0.345	1.094	0.017				
C <sub>4</sub> -BT		0.045	0.708	1.156				
C <sub>5</sub> -BT			0.074	0.871				
DBT				0.096	0.018			
C <sub>6</sub> -BT								
C <sub>1</sub> -DBT					2.348	0.088		
C <sub>2</sub> -DBT					0.154	0.496		
C <sub>3</sub> -DBT						0.594		
C <sub>4</sub> -DBT						0.726		
C <sub>5</sub> -DBT						0.388		
C <sub>6</sub> -DBT						0.038		
BNT							3.04	3.14

La distribución porcentual de los diferentes compuestos de azufre en los dos crudos se presenta en la siguiente tabla:

*Tabla 8 Distribución % peso de especies de azufre en los crudos Istmo y Maya.*

	Istmo	Maya
BT	0.0000	0.2298
C1-BT	0.7030	3.9977
C2-BT	3.2040	7.1109
C3-BT	5.4346	8.3630
C4-BT	2.1495	10.9650
C5-BT	5.4346	5.4279
DBT	2.3523	0.6548
C6-BT	2.0549	0.0000
C1-DBT	16.2228	13.9920
C2-DBT	11.7210	3.7335
C3-DBT	9.3822	3.4118
C4-DBT	3.6366	4.1700
C5-DBT	5.9213	2.2286
C6-DBT	9.4768	0.2183
BNT	22.3063	35.4968
TOTAL	100	100

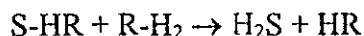
La refractabilidad a las reacciones de hidrosulfuración es diferente para cada especie de azufre; sin embargo, considerando el nivel de desulfuración deseado (para obtener un diesel producto de 500 ppm), el dibenzotiofeno puede utilizarse para representar el comportamiento de la familia. Esto se demostrará con la reproducibilidad que se obtiene del comportamiento industrial. Sin embargo, para el estudio de procesos con un mayor nivel de eliminación de azufre (la tendencia es bajar el límite a 50 ppm) será indispensable un modelo extendido a cada especie química, y además se requerirá el desarrollo de nuevos catalizadores, pues algunos de los derivados del dibenzotiofeno son prácticamente refractarios con los materiales catalíticos actuales, inclusive a altas condiciones de presión y temperatura.

## V EL SISTEMA REACCIONANTE — MECANISMOS DE REACCIÓN.

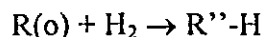
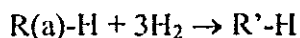
En el hidrotreamiento de diesel con catalizadores de Ni, Co y Mo soportados en  $\gamma$ -alúmina, se dan múltiples reacciones sucesivas y simultáneas que es difícil y poco práctico representar individualmente.

Las reacciones de hidropocesamiento se pueden dividir en tres familias:

*Hidrogenólisis*, que consiste en el rompimiento molecular que ocurre en la separación del azufre del hidrocarburo que está formando parte, para dar origen a  $H_2S$  y otro hidrocarburo con un peso molecular disminuido en una magnitud equivalente al peso atómico del azufre.

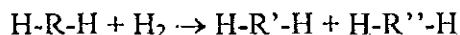


*Hidrogenación*, que consiste en la adición de hidrógeno a la molécula de los hidrocarburos, saturando dobles ligaduras  $C=C$  de tipo olefínico o aromático, con lo que se aumenta la relación  $H/C$  y se disminuye la densidad del producto. Esto ocurre en los compuestos con y sin azufre, incluyendo los resultantes de la hidrogenólisis.



Donde son  $R(a)$  y  $R(o)$  son radicales aromático y olefínico respectivamente, y  $R'$  y  $R''$  los radicales saturados correspondientes. En particular, la primera reacción es importante pues representa el mecanismo de reducción de los compuestos aromáticos, indispensable para mejorar la calidad del diesel, en términos de su índice de octano. (Estas reacciones no son motivo del presente estudio).

*Hidrodescomposición*, que consiste en la conversión de moléculas de hidrocarburos en otras de menor peso molecular con adición de hidrógeno, evitando así la incorporación de insaturaciones en el producto como ocurre en la descomposición térmica típica de otros procesos como el de reducción de viscosidad o el de coquización.



En esta reacción, la suma de átomos de carbono de los radicales  $R'$  y  $R''$  corresponde al número de estos átomos en el radical  $R$ . Estas reacciones son múltiples, simultáneas y sucesivas. Los hidrocarburos  $H-R'-H$  y  $H-R''-H$  podrán a su vez experimentar la hidrodescomposición. Existen algunos estudios sobre esta familia de reacciones, particularmente enfocados a los procesos cuyo propósito es justamente la hidrodescomposición para la conversión de productos pesados, normalmente residuos de la destilación al vacío, en productos ligeros más valiosos como combustibles.



## Mecanismo de la hidrogenólisis

La experimentación que soporta el estudio de las reacciones de hidrodesulfuración de los hidrocarburos es muy amplia, y los mecanismos de reacción propuestos han evolucionado ante la evidencia de la información experimental; a continuación se presenta un resumen de lo más relevante que conduce al modelo que adoptaremos para una propuesta de cinética de las reacciones que se usarán en la representación del reactor.

El mecanismo más ampliamente discutido de hidrodesulfuración de los tiofenos que, como se explicó en la sección anterior, corresponden a la familia de compuestos de azufre presentes en la fracción diesel, se deriva de estudios experimentales utilizando catalizadores de Co-Mo impregnados en  $\gamma$ -alúmina, previamente sulfurados. El sitio activo se asume es el metal libre de aniones en la superficie:

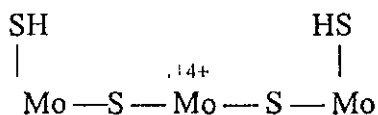


Fig. 4

Un primer mecanismo propuesto considera como etapa inicial la adsorción del tiofeno, específicamente a través del átomo de azufre; sólo este elemento experimenta interacción química con la superficie activa, quedando el anillo tiofénico arriba del azufre conectado a la superficie. Por este motivo, el mecanismo se identifica como “mecanismo de un punto”:

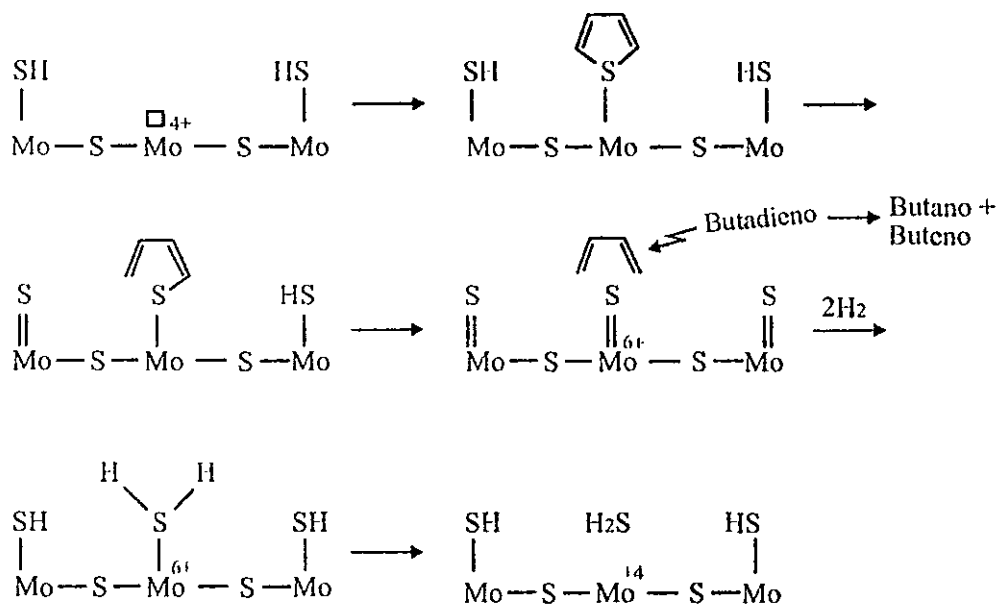


Fig.5

La presencia de butadieno entre los productos de la reacción se interpretó como una indicación de que la hidrogenación del anillo aromático no tiene que preceder a la hidrogenólisis de la unión C—S.

Sin embargo en experimentación posterior se encontró que:

- La hidrodeshidrosulfuración de tetrahidrotiofeno también genera butadieno, de donde se desprende que la hidrogenación bien puede preceder a la hidrogenólisis.
- La cantidad de butadieno generada en la hidrodeshidrosulfuración del tetrahidrotiofeno es mayor que la de tiofeno, de donde surgió la idea de un mecanismo alternativo basado en una ruta de dehidrodeshidrosulfuración, en donde el ácido sulfhídrico se separa a través de una eliminación  $\beta$  con la formación de un producto diacetilénico:

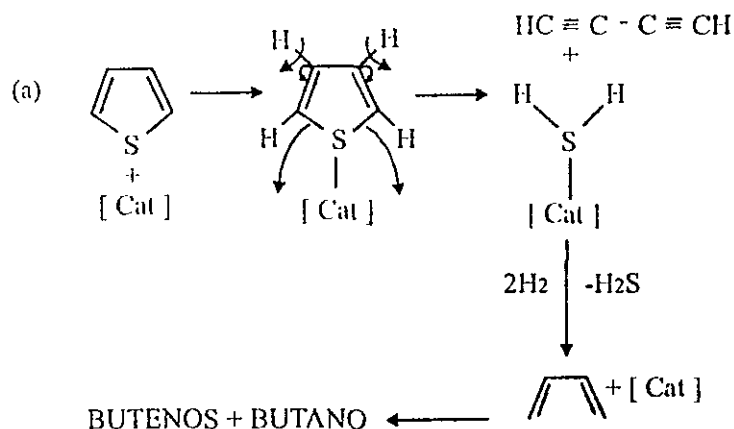


Fig. 6

Este mecanismo trasladado al benzo o al dibenzotiofeno, presenta el inconveniente de llevar implícita la formación de un compuesto inestable de alta energía (bencino), que hace poco probable dicha etapa del mecanismo:

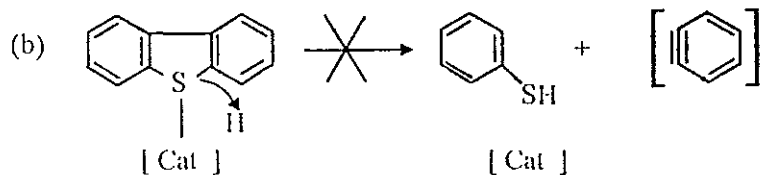
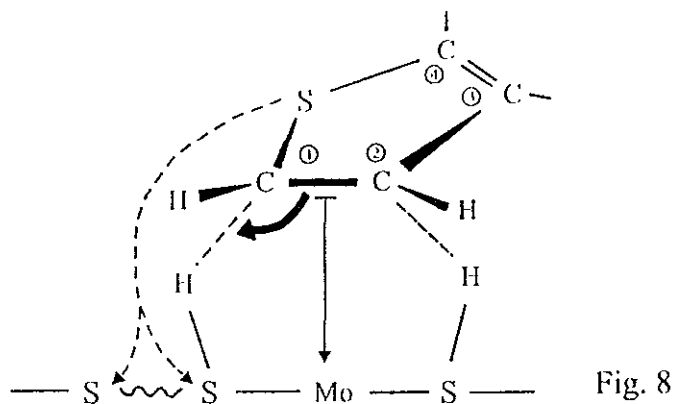


Fig. 7

De datos más recientes de la cinética del dibenzotiofeno y sus alquil derivados se ha desprendido nueva evidencia para la identificación del mecanismo. La presencia, por ejemplo, de un grupo metilo en posición  $\beta$  relativa al átomo de azufre (4-metil-dibenzotiofeno) debería restringir el acceso del azufre al sitio activo en la superficie catalítica. La dificultad estérica de esta sustitución metílica en el "mecanismo de un punto", se anticipa que sería aún más pronunciada en el caso del 4-6-dimetil-dibenzotiofeno. Usando modelos ampliamente probados de los efectos estéricos en la cinética de las reacciones, se derivan estimaciones de

diferencias de varios órdenes de magnitud entre la velocidad de la desulfuración del dibenzotiofeno con relación a sus derivados metílicos. Sin embargo, la experimentación señala que el 4-metil-dibenzotiofeno es sólo cinco veces menos reactivo que el dibenzotiofeno, y el 4-6 dimetil-dibenzotiofeno sólo dos veces menos reactivo que el anterior. Algo similar ocurre de un análisis de velocidades estimadas vs. las reales en el caso de los metil-derivados del benzotiofeno, encontrándose de nueva cuenta efectos estéricos mucho menores a los anticipados. Este conjunto de evidencias experimentales hicieron que el “mecanismo de un punto” se descartara.

En el “mecanismo multipunto” se sugiere que las moléculas tiofénicas se quimioadsorben de tal manera que la ligadura  $C_1 - C_2$  se coordina con el metal libre de aniones en la superficie del catalizador, mientras que el azufre adyacente interactúa con un azufre en la vecindad sobre la superficie. La unión del anillo tiofénico a través de la posición  $C_1 - C_2$  genera un cambio en la distribución electrónica, quedando el azufre con deficiencia de electrones, promoviéndose así su unión con un azufre de alta densidad electrónica sobre la superficie catalítica (líneas punteadas en la figura 8). Estos cambios facilitan la subsecuente adición de hidrógeno a los centros coordinados  $C_1 - C_2$  y la formación de dihidrotiofeno como producto intermedio.



De la figura 8 se pueden reconocer varias trayectorias alternas como etapas de formación de los productos a partir del complejo reactivo-catalizador. Las líneas punteadas representan un grado incompleto de covalencia en las uniones y la línea ondulada representa una unión remota entre los centros. Si el átomo  $C_1$  se une a un protón con una covalencia completa antes de que ocurra lo mismo con el átomo  $C_2$ . (en otras palabras, si se presenta una hidrogenación parcial en la doble unión  $C_1 = C_2$ ), entonces la deslocalización electrónica por la covalencia parcial al protón en  $C_2$  (estructura A) puede llevar a la ruptura de la unión  $S - C_1$ , pasándose de la estructura A a la B.

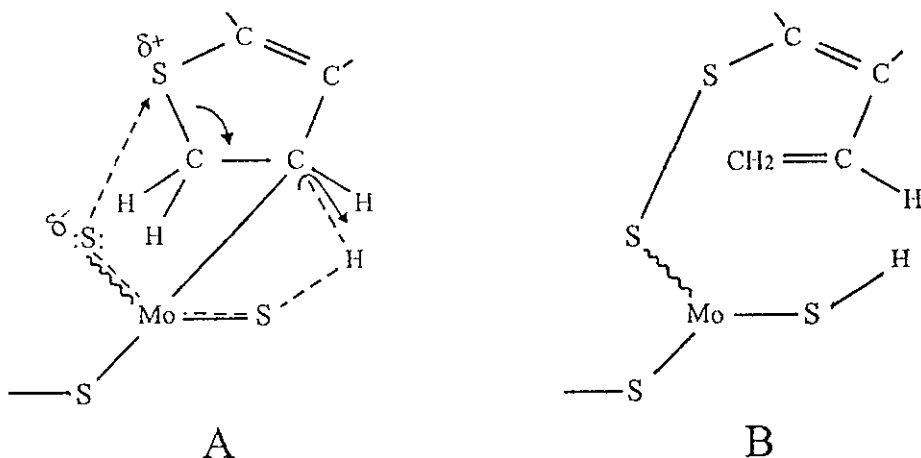


Fig.9

Si los protones parcialmente unidos de la fig. 8 se unen en verdadera unión covalente con C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>, el producto resultante (C) hidrotiofeno ya no es aromático.

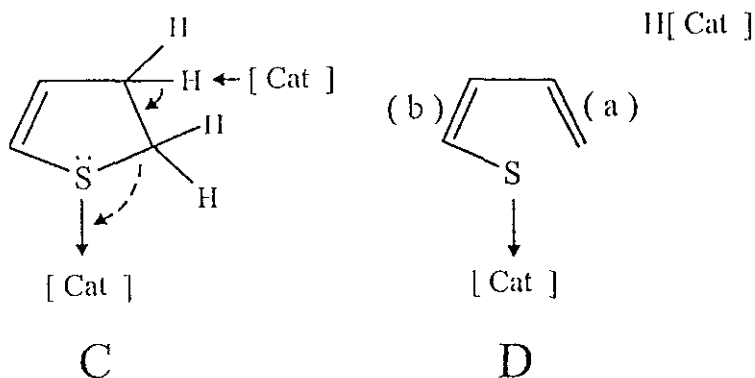


Fig.10

La estructura (C) es altamente susceptible de una eliminación  $\beta$  térmica, que corresponde a la trayectoria ilustrada por las líneas punteadas, y además probablemente asistida por los centros electrofílicos de la superficie del catalizador a la que está unida vía su azufre, que se ha vuelto nucleofílico al perderse la aromaticidad. El resultado neto es equivalente a la trayectoria que involucra una transferencia no simultánea de hidrógeno al reactivo quemioadsorbido en (A).

Resulta claro que la estructura (D), que presumiblemente tiene una unión fuerte con el catalizador, puede experimentar quemioadsorción de sus grupos olefinicos a  $\text{Mo}^{4+}$  en los sitios vacantes de aniones creados en su vecindad por hidrogenación y desorción de  $\text{H}_2\text{S}$ , y esto puede nuevamente conducir a la ruptura de la unión C — S. Al final, el proceso llevará a la liberación de butadieno o, si la doble unión (a) (más remota de la unión C — S) se reduce antes de la reducción de la doble unión del sulfuro vinílico (b), se formará directamente butano sin butadieno.

Todas estas posibilidades del mecanismo se pueden invocar para explicar la composición de los productos observada en la hidrodesulfuración. Así, el predominio de bifenilo como producto de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y la observación de que la velocidad inicial de formación del bifenilo es mucho mayor que la de cualquiera de los bifenilos hidrogenados, tiene una buena correlación con la formación preferente de productos que resulta de la trayectoria en la que sólo el carbón del anillo al que el azufre está unido se une covalentemente al hidrógeno. Una deslocalización electrónica similar a la que se presenta en la transformación de la estructura (A) en la (B) ocurre rápidamente para restaurar la energía aromática del anillo con formación de o-mercaptobifenilo antes de la formación de un producto dihidrogenado. Esta propuesta que asume que el tiofeno se une a la superficie del catalizador mediante una coordinación que involucra sus electrones  $\pi$ , explica los efectos estéricos que surgen de la adsorción en un plano del anillo, y elimina la necesidad de suponer una interacción orbital con la superficie, perpendicularmente al plano de los orbitales tiofénicos  $\pi$ , como se demanda en el "modelo de un punto".

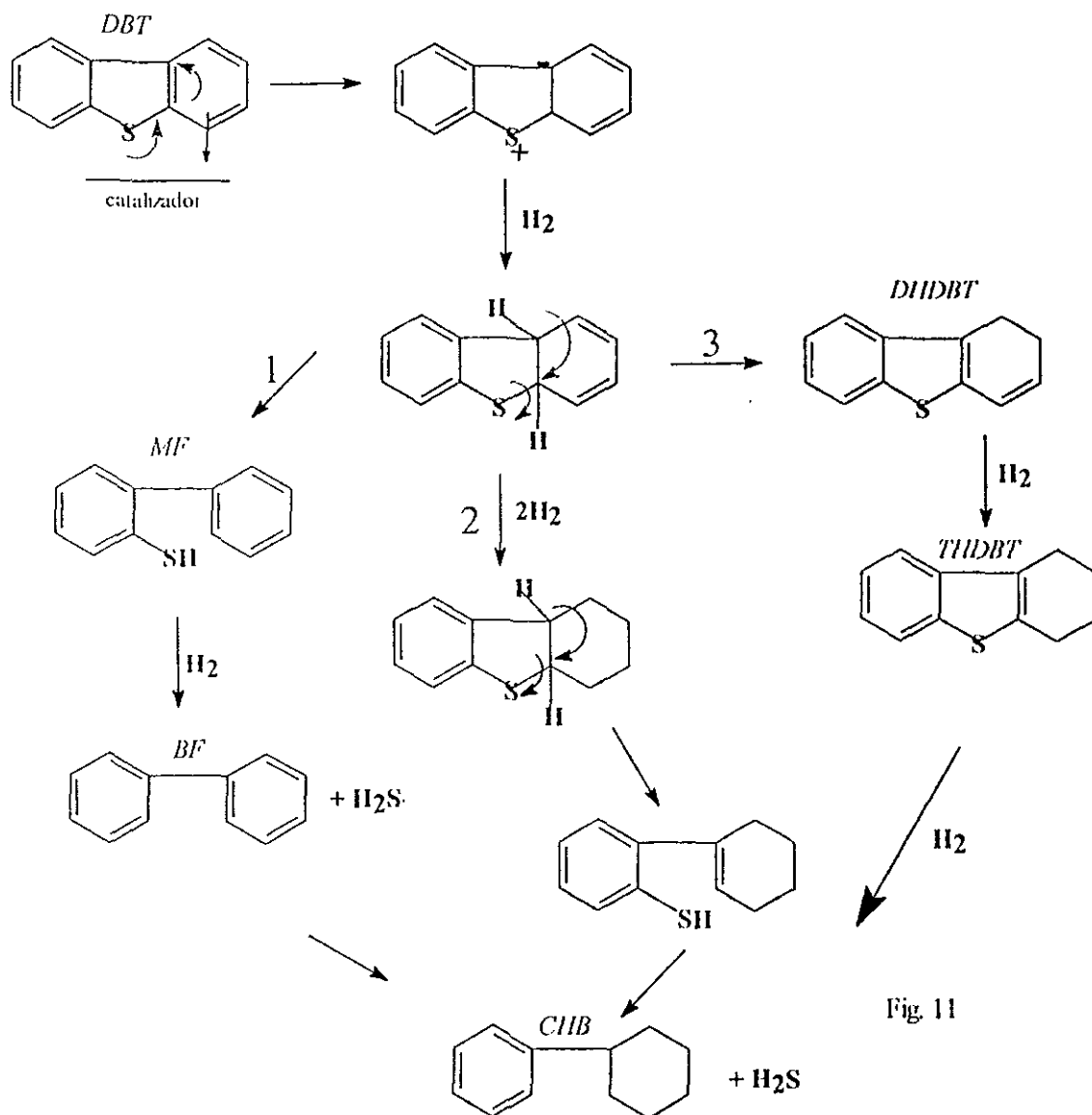


Fig. 11

En la Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (Fig. 11) se postula, primero la formación de un complejo de dibenzotiofeno en uno de los anillos bencénicos al interactuar con el catalizador; uno de los dobles enlaces del anillo complejado se polariza y promueve una hidrogenación de la que resulta un intermediario dihidro.

Este puede seguir tres caminos, distintos; el primero la apertura del anillo para producir mercaptofenilo (MF), el segundo una hidrogenación seguida por la apertura del anillo. El tercero un rearrreglo del dihidrodibenzotiofeno (DHDBT) que puede ser hidrogenado para dar tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), el cual con una hidrogenación posterior puede producir ciclohexilbenceno (CHB). Por último, los mercaptanos interactúan con un sitio vacío en el catalizador produciendo bifenilo (BF) o ciclohexilbenceno (CHB).

Obviamente la transformación del dibenzotiofeno en un intermediario dihidro incluye la pérdida de una cantidad de energía de resonancia, pero ya formado éste puede ser hidrogenado a condiciones industriales típicas (alta presión parcial de hidrógeno), para dar hexahidrodibenzotiofeno o tetrahidrobencotiofeno por el segundo o tercer camino respectivamente. El intermediario dihidro también puede sufrir una apertura de anillo para generar mercaptofenilo siguiendo el primer camino, que es un proceso favorable ya que la mayoría de la energía de resonancia es recuperada por la aromatización. Debido a que el primer camino es energéticamente más favorable, se puede suponer el por qué algunos de los resultados de varias investigaciones han obtenido bifenilo como producto único o principal en la HDS del dibenzotiofeno. Este mecanismo implica que la HDS del compuesto como tetrahidrodibenzotiofeno o hexahidrobencotiofeno puede proceder con una velocidad más rápida ya que la pérdida de energía de resonancia será menor que la del dibenzotiofeno. El mercaptobifenilo debe desulfurarse a una mayor velocidad también y producir en su mayoría bifenilo, mientras que los compuestos parcialmente hidrogenados como el tetrahidrodibenzotiofeno o el hexahidrobencotiofeno son la fuente del ciclohexilbenzeno.

Trasladando este postulado al derivado 4-metílico del dibenzotiofeno, se anticipa una influencia estérica suave; la adsorción coplanar de los centros reactivos se inhibe porque los hidrógenos del grupo metílico (unidos a la posición 4, que es uno de los tres centros involucrados en el adsorbato coplanar) rotan alrededor del eje de su unión con el anillo, generando una esfera de revolución arriba y debajo de la estructura  $\sigma$  del anillo. El efecto del grupo metilo es el de disminuir ligeramente el grado de coordinación de estos centros de reacción con el catalizador. Por otro lado, como el dibenzotiofeno es una estructura plana, un segundo grupo metilo en la posición 6 no debería aumentar en forma significativa la dificultad de lograr una interacción con el catalizador, ya que no se genera un efecto estérico mayor de separación del plano del anillo con la superficie del catalizador.

## Mecanismo de la Hidrogenación

El mecanismo de reacción es bastante sencillo; se sabe que la reacción de cualquier hidrocarburo no saturado con hidrógeno no sucede sin utilizar un catalizador, el cual tiene la función de iniciar la reacción con la molécula de hidrógeno para hacerla más activa como se representa en la siguiente reacción:



Lo que sucede es lo siguiente: el hidrógeno es adsorbido por el catalizador, produciendo una entidad activa; el hidrocarburo es entonces atacado por estos hidrógenos de mayor capacidad reactiva, rompen el enlace  $\pi$ , y se adicionan a la molécula, como se muestra en la figura 12:

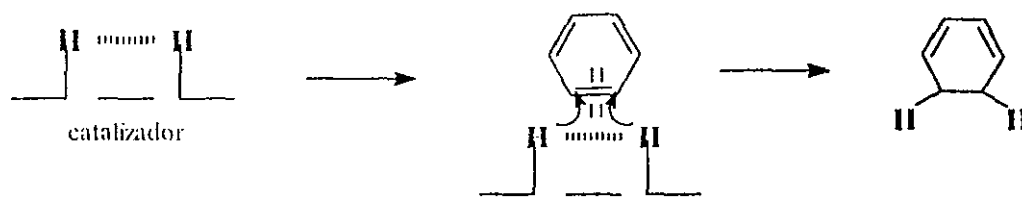


Fig. 12

## Mecanismo de la hidrodesección

La hidrodesección catalítica es el rompimiento de un enlace carbono-carbono simple promovido por la función ácida de un catalizador acompañada por la hidrogenación de un enlace doble carbono = carbono. La reacción involucra la formación de iones carbonio junto con la química de la hidrogenación. La reacción empieza con la formación del ion carbonio, en sitios ácidos del catalizador; un “cracking” catalítico extensivo seguido de la hidrogenación para producir isoparafinas constituye la reacción principal.

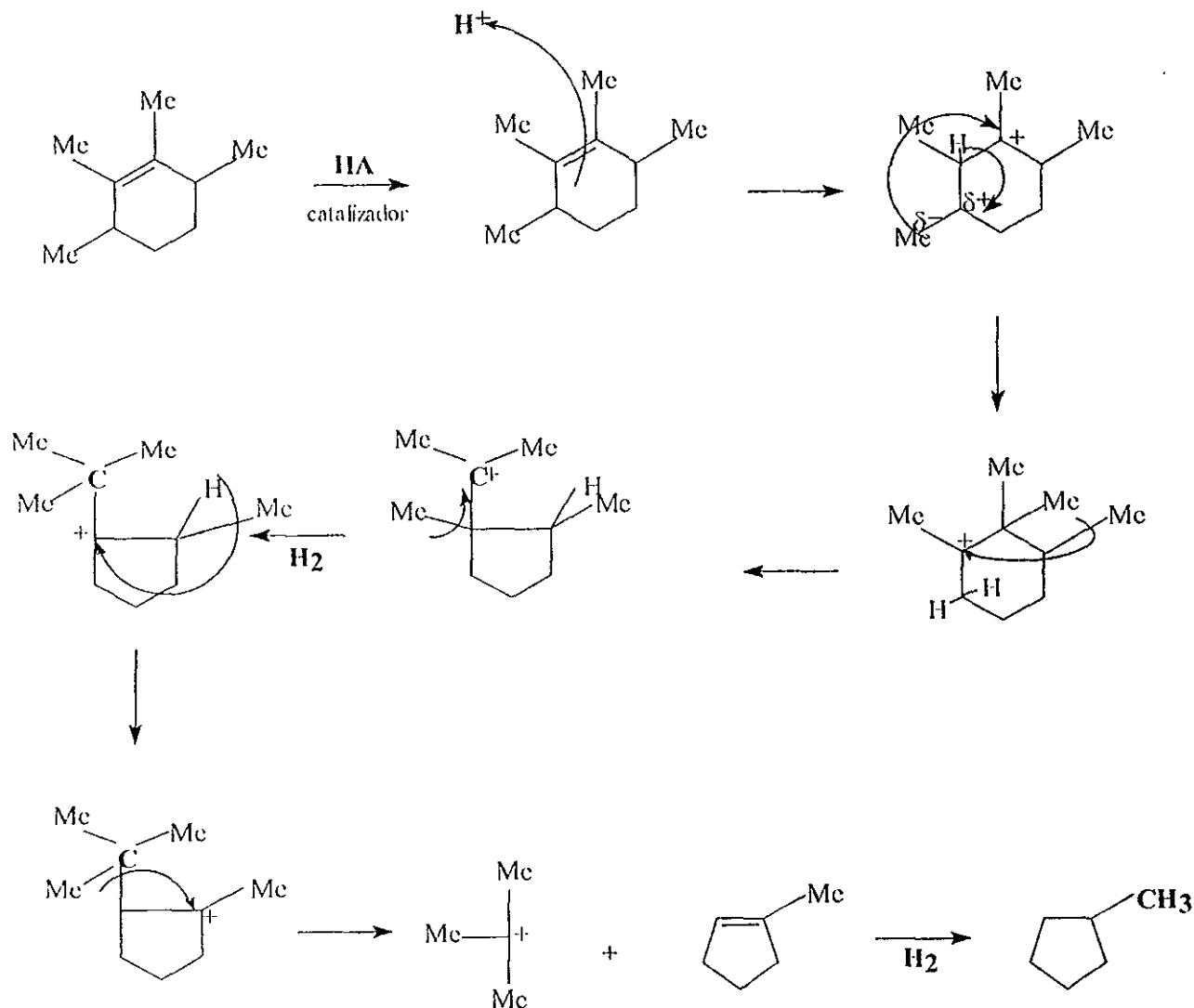


Fig.13

Lo que se observa es que al contacto con el medio ácido, el hidrocarburo puede ser atacado en cualquiera de los dos carbonos más sustituidos, para así formar el ion carbonio, (mientras más sustituido sea el ion carbonio más estable es); después dentro del ion carbonio el carbono más sustituido tendrá una mayor deficiencia electrónica, por lo cual ataca al que tiene la carga positiva. La molécula al estar en contacto con el hidrógeno sufre una transposición formando un ion carbonio distinto pero con la misma estabilidad; enseguida, la molécula sufre la última transposición para formar un ion carbonio más estable (sustituido por tres carbonos), para después separarse y por hidrogenación generar una parafina.



## VI DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO.

En este capítulo se propondrán los modelos cinéticos para representar las tres familias de reacciones antes descritas, aprovechando trabajos previos que aparecen en la literatura, pero incorporando ideas originales con las que se busca llegar a un equilibrio adecuado de rigurosidad, que permita una representación satisfactoria del sistema reaccionante, y de simplicidad representativa para lograr un enfoque práctico en la simulación del proceso, con tiempos de cálculo accesibles para abordar problemas de optimización de las condiciones operativas y de diseño del proceso. También se realiza el ajuste de los parámetros involucrados en los modelos con base en información experimental disponible.

### *Hydrogenólisis-Hidrogenación.*

Se tomará como referencia inicial el trabajo de G.E. Broderick y B.C. Gates para la cinética de la hidrogenólisis e hidrogenación del dibenzotiofeno (DBT), que se basa en el mecanismo de reacción que fue descrito. El ajuste del modelo se realizó a partir de información experimental a condiciones similares a las que se presentan en la operación industrial del proceso de desulfuración de diesel, 548-598 °K y  $1.8 \times 10^7$  Pa, utilizando un catalizador de  $\text{CoO}$  y  $\text{MoO}_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en régimen permanente isotérmico. El modelo considera, con base en los mecanismos antes descritos que el dibenzotiofeno reacciona en dos rutas paralelas: 1) hidrogenólisis de las uniones C—S para dar  $\text{H}_2\text{S}$  y bifenilo; y 2) hidrogenación de uno de los anillos bencénicos, con formación de tetrahidrotiofeno, seguida de hidrogenólisis rápida de las uniones C—S para generar ciclohexilbenceno:

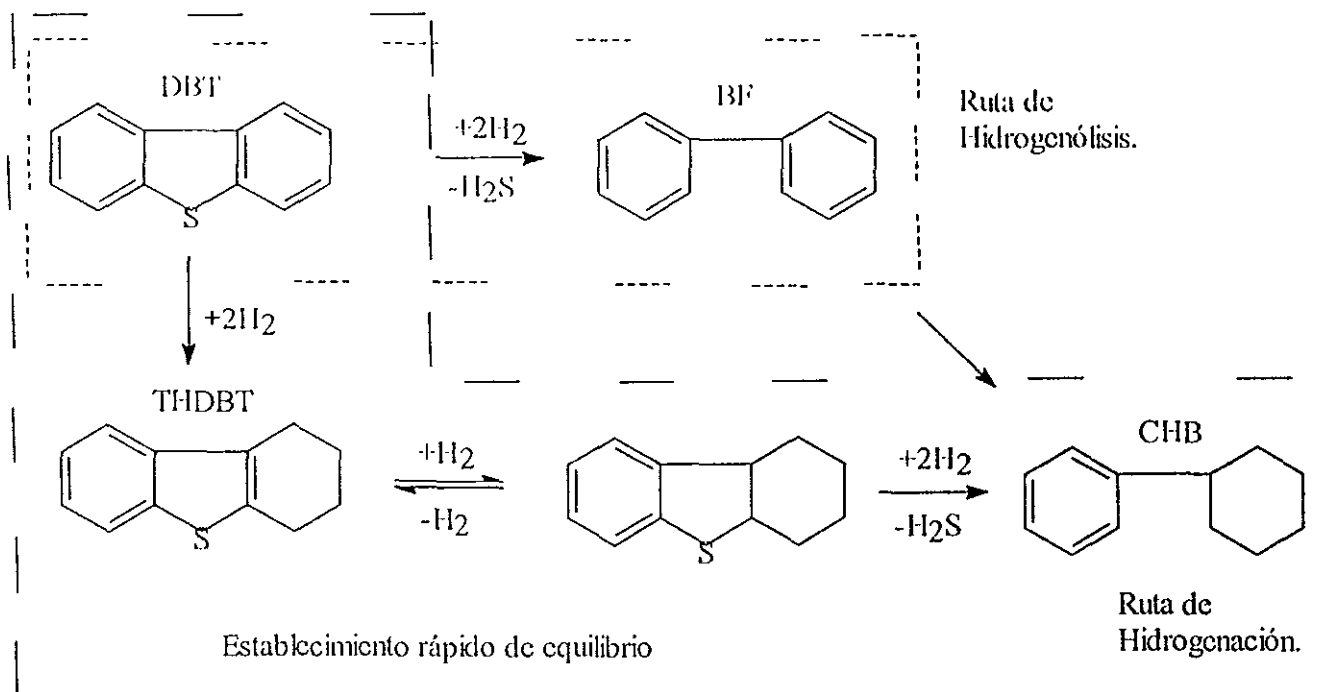


Fig. 14

De acuerdo al mecanismo de reacción planteado en la sección anterior, y las derivaciones de las expresiones de velocidad de reacción (originales) de la hidrogenólisis y la hidrogenación del DBT incluidas en los apéndices A y B, respectivamente; el modelo cinético debe incluir consideraciones del equilibrio de la quimiadsorción de H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y DBT, lo que se incorpora a través de un ajuste de los datos de velocidad de reacción a ecuaciones del tipo de Langmuir-Hinshelwood:

$$r_{\text{hidrogenólisis}} = \frac{kK_{\text{DBT}}K_{\text{H}_2}C_{\text{DBT}}C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}}C_{\text{DBT}} + K_{\text{H}_2\text{S}}C_{\text{H}_2\text{S}})^2(1 + K_{\text{H}_2}C_{\text{H}_2})}$$

$$r_{\text{hidrogenación}} = \frac{kK'_{\text{DBT}}K'_{\text{H}_2}C_{\text{DBT}}C_{\text{H}_2}}{1 + K'_{\text{DBT}}C_{\text{DBT}}}$$

Donde.

$r$  = velocidad de reacción. gmol / (g de cat · s), refiriéndose los gmol a la desaparición de DBT por cada una de las dos rutas.

$k = k_1 \exp(k_2/(RT))$  es la constante de velocidad de hidrogenólisis gmol/(gcat · s).

$k_1, k_2$  = constantes de la expresión de Arrhenius.

$R$  = constante universal de los gases, 1.9872 cal/(g mol · °K)

$T$  = temperatura absoluta °K.

$K_{\text{DBT}} = K_{\text{DBT1}} \exp(K_{\text{DBT2}}/(RT))$  es la constante de equilibrio de adsorción de DBT, L/gmol

$K_{\text{H}_2} = K_{\text{H}_21} \exp(K_{\text{H}_22}/(RT))$  es la constante de equilibrio de adsorción de H<sub>2</sub>, L/gmol.

$K_{\text{H}_2\text{S}} = K_{\text{H}_2\text{S1}} \exp(K_{\text{H}_2\text{S2}}/(RT))$  es la constante de equilibrio de adsorción de H<sub>2</sub>S, L/gmol.

$k'K'_{\text{H}_2} = k'K'_{\text{H}_21} \exp(k'K'_{\text{H}_22}/(RT))$  es el producto de la constante de velocidad de reacción de hidrogenación por la constante de equilibrio de adsorción de hidrógeno, gmol/(gcat · s).

$K'_{\text{DBT}} = K'_{\text{DBT1}} \exp(K'_{\text{DBT2}}/(RT))$  es la constante de adsorción de DBT en la reacción de hidrogenación L/gmol.

$C_{\text{DBT}}, C_{\text{H}_2}, C_{\text{H}_2\text{S}}$  concentración gmol/l de dibenzotiofeno, hidrógeno y ácido sulfhídrico.

El modelo involucra 12 parámetros que tienen que ajustarse a datos experimentales:  $k_1, k_2, K_{\text{DBT1}}, K_{\text{DBT2}}, K_{\text{H}_21}, K_{\text{H}_22}, K_{\text{H}_2\text{S1}}, K_{\text{H}_2\text{S2}}, k'K'_{\text{H}_21}, k'K'_{\text{H}_22}, K'_{\text{DBT1}}$  y  $K_{\text{DBT2}}$ .

La información experimental se toma del trabajo de la tesis doctoral de Broderick y se muestra en las tablas 9,10,11.

Tabla 9 Datos experimentales a 548°K

Concentración DBT gmol/L	Concentración H <sub>2</sub> gmol/L.	Concentración H <sub>2</sub> S gmol/L.	Velocidad de Hidrogenólisis gmol/gcat-s	Velocidad de Hidrogenación gmol/gcat-s
0.0338	0.079	0.0210	3.3900E-09	5.7800E-09
0.0333	0.107	0.0218	5.1400E-09	8.2200E-09
0.0334	0.136	0.0210	5.6100E-09	1.0100E-08
0.0331	0.147	0.0218	6.3300E-09	1.0400E-08
0.0331	0.200	0.0206	7.2500E-09	1.4600E-08
0.0329	0.236	0.0211	9.1100E-09	1.7100E-08
0.0329	0.272	0.0217	9.3900E-09	1.9400E-08
0.0326	0.299	0.0211	1.0400E-08	2.1400E-08
0.0082	0.204	0.0205	3.7200E-09	5.4200E-09
0.0163	0.203	0.0207	4.9400E-09	9.3600E-09
0.0654	0.193	0.0220	1.0100E-08	2.1600E-08
0.100	0.193	0.0220	1.5800E-08	3.1900E-08
0.134	0.188	0.0221	1.5000E-08	3.5300E-08
0.0331	0.200	0.0013	3.6100E-08	1.6700E-08
0.0333	0.200	0.0118	1.1200E-08	1.5100E-08
0.0329	0.197	0.0421	6.0600E-09	1.4500E-08
0.0330	0.195	0.0701	4.6700E-09	1.4900E-08

Tabla 10 Datos experimentales a 573°K

Concentración DBT gmol/L	Concentración H <sub>2</sub> gmol/L.	Concentración H <sub>2</sub> S gmol/L.	Velocidad de Hidrogenólisis gmol/gcat-s	Velocidad de Hidrogenación gmol/gcat-s
0.0326	0.0756	0.0207	1.4400E-08	1.4500E-08
0.0324	0.1040	0.0216	2.3300E-08	2.3000E-08
0.0322	0.1310	0.0207	2.4400E-08	2.7100E-08
0.0321	0.1440	0.0209	2.7300E-08	2.9400E-08
0.0322	0.1950	0.0206	3.2200E-08	3.8600E-08
0.0320	0.2290	0.0212	3.8900E-08	4.5000E-08
0.0320	0.2630	0.0204	3.8100E-08	5.1900E-08
0.0318	0.2960	0.0207	4.1900E-08	6.1100E-08
0.0079	0.1980	0.0199	1.6200E-08	1.3700E-08
0.0158	0.1980	0.0201	1.8900E-08	2.4100E-08
0.0631	0.1870	0.0217	4.6700E-08	6.1100E-08
0.0960	0.1830	0.0222	6.8900E-08	8.2800E-08
0.1290	0.1810	0.0224	6.9700E-08	9.5600E-08
0.0320	0.1960	0.0013	1.4390E-07	4.4400E-08
0.0321	0.1940	0.0118	4.8900E-08	4.3300E-08
0.0320	0.1910	0.0408	2.6000E-08	4.2200E-08
0.0320	0.1890	0.0682	2.0300E-08	4.0800E-08

Tabla 11 Datos experimentales a 598°K

Concentración DBT gmol/L	Concentración H <sub>2</sub> gmol/L.	Concentración H <sub>2</sub> S Gmol/L.	Velocidad de Hidrogenólisis gmol/gcat·s	Velocidad de Hidrogenación gmol/gcat·s
0.0315	0.0744	0.0201	5.7500E-08	3.6100E-08
0.0316	0.1010	0.0207	8.7800E-08	5.5600E-08
0.0312	0.1390	0.0206	1.1080E-07	7.2500E-08
0.0311	0.1890	0.0192	1.3700E-07	1.0080E-07
0.0311	0.2230	0.0206	1.6000E-07	1.1780E-07
0.0311	0.2540	0.0202	1.6640E-07	1.3400E-07
0.0308	0.2870	0.0202	1.6400E-07	1.5190E-07
0.0077	0.1930	0.0194	5.4700E-08	3.1100E-08
0.1530	0.1900	0.0197	8.7200E-08	6.2800E-08
0.6170	0.1840	0.0211	1.9830E-07	1.6250E-07
0.0938	0.1800	0.0215	2.7700E-07	2.1700E-07
0.1260	0.1770	0.0218	2.8600E-07	2.5800E-07
0.0310	0.1900	0.0015	4.6100E-07	1.0390E-07
0.0312	0.1900	0.0115	1.9200E-07	1.0670E-07
0.0311	0.1870	0.0399	1.0140E-07	1.0560E-07
0.0310	0.1820	0.0664	8.3300E-08	1.0470E-07

El ajuste del modelo se realiza por minimización independiente de las dos funciones suma de errores absolutos relativos siguientes:

$$\sum_{i=1}^n ABS \left[ \frac{k K_{DBT} K_{H_2} C_{DBT(i)} C_{H_2(i)}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT(i)} + K_{H_2S} C_{H_2S(i)})^2 (1 + K_{H_2} C_{H_2(i)})} - r_{hidrogenólisis(i)} \right] / r_{hidrogenólisis(i)}$$

$$\sum_{i=1}^n ABS \left[ \frac{k' K'_{DBT} K'_{H_2} C_{DBT(i)} C_{H_2(i)}}{1 + K'_{DBT} C_{DBT(i)}} - r_{hidrogenación(i)} \right] / r_{hidrogenación(i)}$$

Los parámetros  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $K_{DBT1}$ ,  $K_{DBT2}$ ,  $K_{H_21}$ ,  $K_{H_22}$ ,  $K_{H_2S1}$  y  $K_{H_2S2}$  se ajustan para minimizar la primer función y  $k'K'_{H_21}$ ,  $k'K'_{H_22}$ ,  $K'_{DBT1}$  y  $K_{DBT2}$  para la segunda.

Los valores  $C_{DBT}(i)$ ,  $C_{H_2}(i)$  y  $C_{H_2S}(i)$  corresponden a los datos de concentración que se reportan en las columnas 1, 2 y 3 de las tablas anteriores, mientras que  $r_{hidrogenólisis}(i)$  y  $r_{hidrogenación}(i)$  son los valores experimentales de velocidad de reacción que aparecen en las columnas 4 y 5 de las mismas tablas.

Para la optimización de estas funciones no lineales se recurre a la herramienta “Solver” que forma parte de la hoja electrónica “Excel”. Se usa además un macro para interactuar con “Visual Basic” donde se programa el cálculo de las funciones a optimizar.

En las páginas siguientes aparece parte de la estructura de dos bases de datos que se utilizaron para el ajuste independiente de los parámetros de las reacciones de hidrogenólisis y de hidrogenación. En primera columna se anota el número del experimento, completando un total de 50 puntos experimentales; la columna dos es la temperatura expresada en °K; las columnas tres, cuatro y cinco son las concentraciones de dibenzotiofeno, hidrógeno y ácido sulfhídrico, que se toman directamente de las tablas anteriores, así como la columna seis que corresponde, en la primera base de datos, a la velocidad de reacción experimental de hidrogenólisis, y en la segunda, a la velocidad de reacción de hidrogenación. La séptima columna es el resultado del cálculo de estas velocidades, que se realiza definiendo a los elementos de esta columna por la función  $res(A,Q)$  de dos parámetros, siendo A el número del experimento y Q una celda auxiliar, que a su vez se define con otra función:  $rate(T2,T3,T4,T5,T6,T7,T8,T9,T11)$  en la primera base de datos, y  $rate(T2,T3,T4,T5,T11)$  en la segunda, siendo los parámetros T las celdas de las bases de datos donde se ubican las variables de ajuste del modelo. En las instrucciones al “solver” se indicará que estas celdas son las variables independientes para la optimización. Finalmente, la columna ocho es el error absoluto relativo expresado en forma porcentual:

$ABS((Celda\ i\ de\ la\ columna\ 6 - Celda\ i\ de\ la\ columna\ 7) / Celda\ i\ de\ la\ columna\ 6) * 100$ , dejándose la última celda de esta columna para hacer la suma, que se divide entre el número de puntos experimentales para reportar el error promedio. Dicha celda, se identifica en el “solver” como función objetivo a optimizar.

Tabla 12 Ajuste de los parámetros de la reacción de hidrogenólisis

Exp.	Temp. ( K)	Dibenzotiofeno(Kg mol/m <sup>3</sup> )	Hidrógeno (Kg mol/m <sup>3</sup> )	H <sub>2</sub> S (Kg mol/m <sup>3</sup> )	Veloc. de hidrogenólisis (g mol/g cat s)	Veloc. teórica de reacción (g mol/g cat s)	% error	
1	548.00	0.0338	0.0790	0.0210	3.3900E-09	3.6755E-09	8.4207E+00	
2	548.00	0.0333	0.1070	0.0218	5.1400E-09	4.5120E-09	1.2218E+01	
3	548.00	0.0334	0.1360	0.0210	5.6100E-09	5.7437E-09	2.3829E+00	
4	548.00	0.0331	0.1470	0.0218	6.3300E-09	5.8122E-09	8.1802E+00	
5	548.00	0.0331	0.2000	0.0206	7.2500E-09	7.8349E-09	8.0682E+00	
6	548.00	0.0329	0.2360	0.0211	9.1100E-09	8.5409E-09	6.2466E+00	
7	548.00	0.0329	0.2720	0.0217	9.3900E-09	9.1100E-09	2.9821E+00	
8	548.00	0.0326	0.2990	0.0211	1.0400E-08	9.9409E-09	4.4144E+00	
9	548.00	0.0082	0.2040	0.0205	3.7200E-09	2.3976E-09	3.5549E+01	
10	548.00	0.0163	0.2030	0.0207	4.9400E-09	4.4015E-09	1.0901E+01	
11	548.00	0.0654	0.1930	0.0220	1.0100E-08	1.1276E-08	1.1648E+01	
12	548.00	0.1000	0.1930	0.0220	1.5800E-08	1.4011E-08	1.1321E+01	
13	548.00	0.1340	0.1880	0.0221	1.5000E-08	1.5246E-08	1.6426E+00	
14	548.00	0.0331	0.2000	0.0013	3.6100E-08	3.5439E-08	1.8314E+00	
15	548.00	0.0333	0.2000	0.0118	1.1200E-08	1.3677E-08	2.2114E+01	
16	548.00	0.0329	0.1970	0.0421	6.0600E-09	3.0486E-09	4.9694E+01	
17	548.00	0.0330	0.1950	0.0701	4.6700E-09	1.3785E-09	7.0482E+01	
18	573.00	0.0326	0.0756	0.0207	1.4400E-08	1.7074E-08	1.8567E+01	
19	573.00	0.0324	0.1040	0.0216	2.3300E-08	2.1050E-08	9.6573E+00	
20	573.00	0.0322	0.1310	0.0207	2.4400E-08	2.6175E-08	7.2766E+00	
21	573.00	0.0321	0.1440	0.0209	2.7300E-08	2.7719E-08	1.5335E+00	
22	573.00	0.0322	0.1950	0.0206	3.2200E-08	3.4863E-08	8.2705E+00	
23	573.00	0.0320	0.2290	0.0212	3.8900E-08	3.7344E-08	4.0009E+00	
24	573.00	0.0320	0.2630	0.0204	3.8100E-08	4.2338E-08	1.1122E+01	
25	573.00	0.0318	0.2960	0.0207	4.1900E-08	4.4442E-08	6.0668E+00	
26	573.00	0.0079	0.1980	0.0199	1.6200E-08	1.0739E-08	3.3711E+01	
27	573.00	0.0158	0.1980	0.0201	1.8900E-08	1.9990E-08	5.7667E+00	
28	573.00	0.0631	0.1870	0.0217	4.6700E-08	5.1443E-08	1.0156E+01	
29	573.00	0.0960	0.1830	0.0222	6.8900E-08	6.2300E-08	9.5785E+00	
30	573.00	0.1290	0.1810	0.0224	6.8700E-08	6.9242E-08	7.8904E-01	
31	573.00	0.0320	0.1960	0.0013	1.4390E-07	1.3586E-07	5.5869E+00	
32	573.00	0.0321	0.1940	0.0118	4.8900E-08	5.7718E-08	1.8032E+01	
33	573.00	0.0320	0.1910	0.0408	2.6000E-08	1.4873E-08	4.2797E+01	
34	573.00	0.0320	0.1890	0.0682	2.0300E-08	6.9075E-09	6.5973E+01	
35	598.00	0.0315	0.0744	0.0201	5.7500E-08	7.0021E-08	2.1775E+01	
36	598.00	0.0316	0.1010	0.0207	8.7800E-08	8.6229E-08	1.7896E+00	
37	598.00	0.0312	0.1390	0.0206	1.1080E-07	1.0747E-07	3.0059E+00	
38	598.00	0.0311	0.1890	0.0192	1.3700E-07	1.3952E-07	1.8405E+00	
39	598.00	0.0311	0.2230	0.0206	1.6000E-07	1.4356E-07	1.0276E+01	
40	598.00	0.0311	0.2540	0.0202	1.6640E-07	1.5709E-07	5.5960E+00	
41	598.00	0.0308	0.2870	0.0202	1.6400E-07	1.6599E-07	1.2105E+00	
42	598.00	0.0077	0.1930	0.0194	5.4700E-08	4.0970E-08	2.5101E+01	
43	598.00	0.1530	0.1900	0.0197	8.7200E-08	3.3497E-07	2.8414E+02	
44	598.00	0.6170	0.1840	0.0211	1.9830E-07	2.8852E-07	4.5496E+01	
45	598.00	0.0938	0.1800	0.0215	2.7700E-07	2.5196E-07	9.0380E+00	
46	598.00	0.1260	0.1770	0.0218	2.8600E-07	2.8028E-07	1.9983E+00	
47	598.00	0.0310	0.1900	0.0015	4.6100E-07	4.3776E-07	5.0409E+00	
48	598.00	0.0312	0.1900	0.0115	1.9200E-07	2.1346E-07	1.1175E+01	
49	598.00	0.0311	0.1870	0.0399	1.0140E-07	6.0891E-08	3.9950E+01	
50	598.00	0.0310	0.1820	0.0664	8.3300E-08	2.9135E-08	6.5024E+01	
							% error promedio	2.1189E+01

En el apéndice C se presenta se presenta el programa de cómputo en Visual Basic que se utilizó para ajustar los parámetros del modelo cinético de la rapidez de hidrogenólisis. Los resultados de los parámetros se muestran en la tabla 13.

Tabla 13

<b>Resultado de la optimización (Parámetros de las expresiones cinéticas)</b>	
AK1	7.8700E+05
AK2	-3.0115E+04
AKDT1	1.8000E-01
AKDT2	4.5410E+03
AKH21	4.0000E+03
AKH22	-8.3650E+03
AKH2S1	7.0000E-01
AKH2S2	5.2580E+03

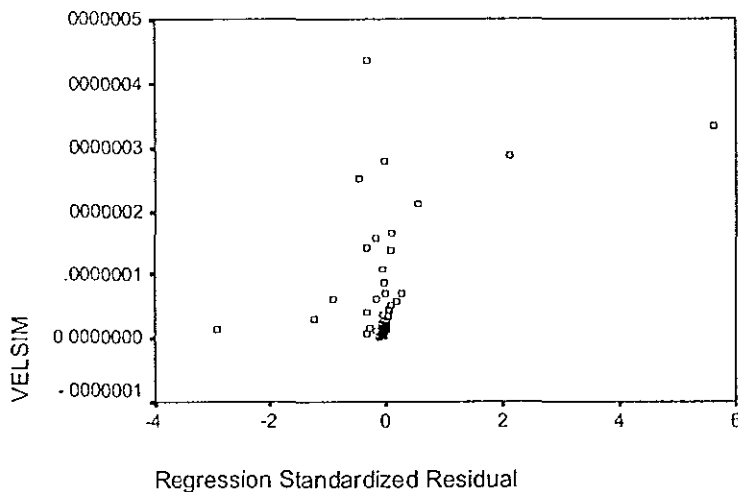
Para determinar la bondad del ajuste, se realizó un análisis estadístico de los residuales (datos de velocidad experimental menos los obtenidos al corroborar los parámetros calculados (tabla 13) en la ecuación de rapidez) utilizando el “software” SPSS.

Los resultados principales fueron los siguientes:

Correlación : 0.916

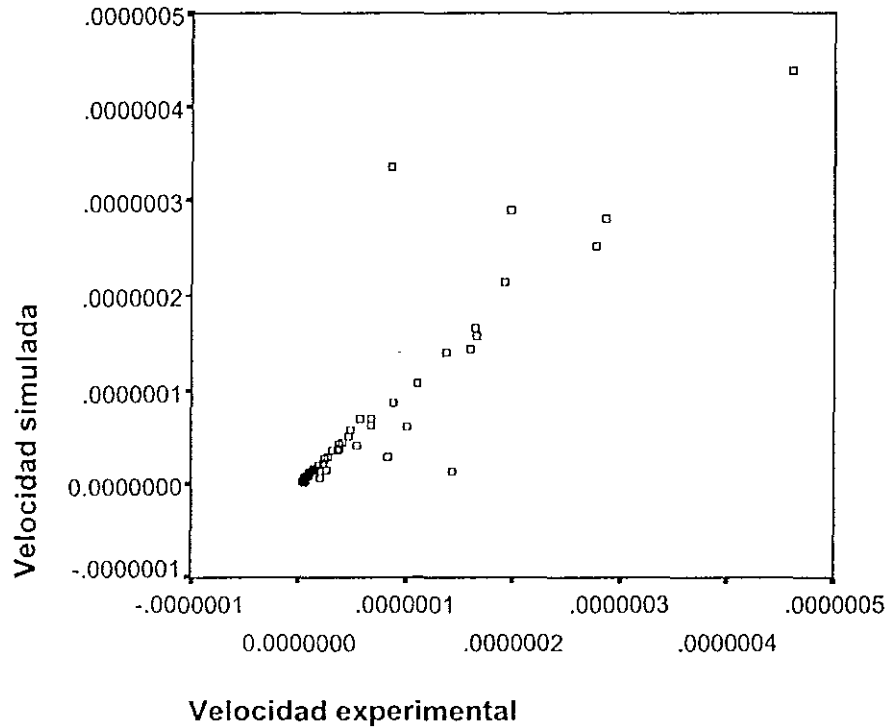
$R^2$  : 0.839

Gráfica de las velocidad teórica vs. los Residuales (diferencia entre los valores teóricos y experimentales de la velocidad).



En la gráfica anterior se observan los valores de los residuales (eje horizontal) correspondientes a diversos valores de velocidad teórica (eje vertical). Para tener una buena representación, el valor de los residuales deben ser lo más cercano a cero, lo que realmente ocurre: la mayoría de los valores están muy cerca de cero; sólo tres puntos presentan desviaciones, el primero con un valor de  $-1.7$ , el segundo por encima de  $2$ , y el último con un valor por encima de  $6$ .

Gráfica de la velocidad teórica vs. la velocidad experimental

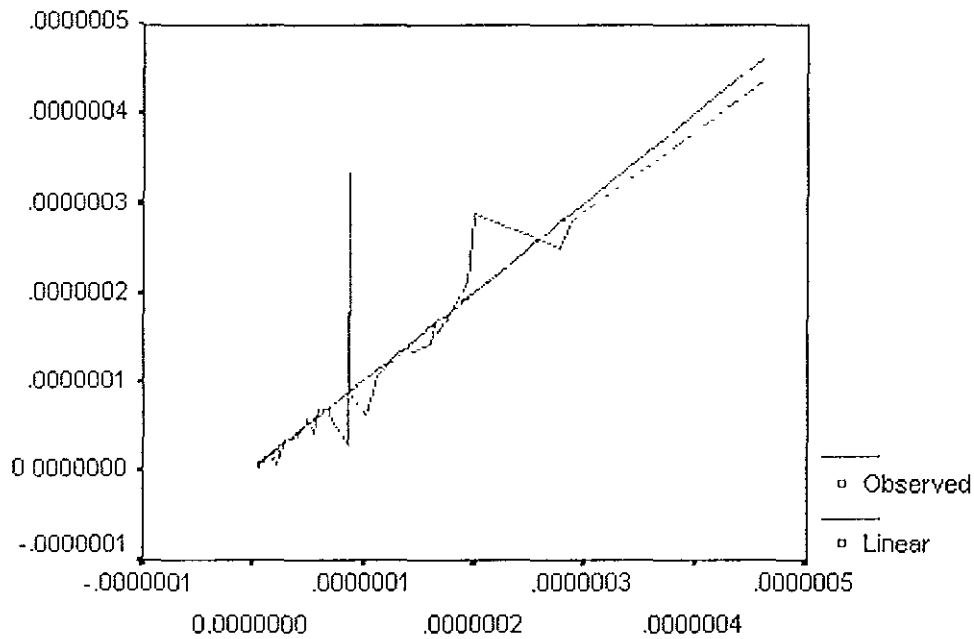


En esta gráfica se observa que los valores de las velocidad teórica y experimental forman una línea diagonal de  $45^\circ$ , (ya que los valores son muy parecidos), y de nuevo aparecen los tres puntos fuera de la línea, dos por arriba y uno por abajo.

A continuación se realizó un ajuste lineal con los valores de velocidad experimental, obteniéndose la ecuación que mejor ajusta los resultados con sus respectivos parámetros, y después se introducen los valores teóricos de velocidad en la ecuación ajustada y se obtienen nuevos valores. Para compararlos se presenta una gráfica a continuación:



## Gráfica de ajuste lineal de las velocidades.



Se observan nuevamente los puntos que se desvían, el resto de los puntos presentan un muy buen ajuste.

Los puntos que presentan problemas, en este caso dos, son llamados en términos estadísticos "outliers", y pueden deberse a las inexactitudes del ajuste, o en algunos casos a errores experimentales. En estos casos debe repetirse la experimentación; sin embargo, para propósitos de este estudio (no experimental), la desviación puntual no es suficiente para rechazar la hipótesis, pudiéndose concluir que los parámetros dan resultados muy confiables, por lo que pueden ser incluidos en la simulación y optimización del proceso.

Tabla 14 Ajuste de los parámetros de la reacción de hidrogenación.

Exp.	Temp. ( K)	Dbenzotiofeno(K g mol/m <sup>3</sup> )	Hidrógeno (Kg mol/m <sup>3</sup> )	H <sub>2</sub> S (Kg mol/m <sup>3</sup> )	Veloc. de hidrogenación (g mol/g cat s)	Veloc. teórica de reacción (g mol/g cat s)	% error
1	548.00	0.0338	0.0790	0.0210	5.7800E-09	5.8724E-09	1.5983E+00
2	548.00	0.0333	0.1070	0.0218	8.2200E-09	7.8595E-09	4.3858E+00
3	548.00	0.0334	0.1360	0.0210	1.0100E-08	1.0014E-08	8.5498E-01
4	548.00	0.0331	0.1470	0.0218	1.0400E-08	1.0746E-08	3.3232E+00
5	548.00	0.0331	0.2000	0.0206	1.4600E-08	1.4620E-08	1.3615E-01
6	548.00	0.0329	0.2360	0.0211	1.7100E-08	1.7168E-08	3.9627E-01
7	548.00	0.0329	0.2720	0.0217	1.9400E-08	1.9787E-08	1.9926E+00
8	548.00	0.0326	0.2990	0.0211	2.1400E-08	2.1591E-08	8.9322E-01
9	548.00	0.0082	0.2040	0.0205	5.4200E-09	4.3410E-09	1.9907E+01
10	548.00	0.0163	0.2030	0.0207	9.3600E-09	8.1241E-09	1.3204E+01
11	548.00	0.0654	0.1930	0.0220	2.1600E-08	2.3361E-08	8.1513E+00
12	548.00	0.1000	0.1930	0.0220	3.1900E-08	3.0439E-08	4.5806E+00
13	548.00	0.1340	0.1880	0.0221	3.5300E-08	3.4691E-08	1.7242E+00
14	548.00	0.0331	0.2000	0.0013	1.6700E-08	1.4620E-08	1.2456E+01
15	548.00	0.0333	0.2000	0.0118	1.5100E-08	1.4691E-08	2.7110E+00
16	548.00	0.0329	0.1970	0.0421	1.4500E-08	1.4331E-08	1.1675E+00
17	548.00	0.0330	0.1950	0.0701	1.4900E-08	1.4220E-08	4.5649E+00
18	573.00	0.0326	0.0756	0.0207	1.4500E-08	1.5828E-08	9.1552E+00
19	573.00	0.0324	0.1040	0.0216	2.3000E-08	2.1665E-08	5.8064E+00
20	573.00	0.0322	0.1310	0.0207	2.7100E-08	2.7152E-08	1.9066E-01
21	573.00	0.0321	0.1440	0.0209	2.9400E-08	2.9771E-08	1.2603E+00
22	573.00	0.0322	0.1950	0.0206	3.8600E-08	4.0417E-08	4.7062E+00
23	573.00	0.0320	0.2290	0.0212	4.5000E-08	4.7223E-08	4.9401E+00
24	573.00	0.0320	0.2630	0.0204	5.1900E-08	5.4234E-08	4.4977E+00
25	573.00	0.0318	0.2960	0.0207	6.1100E-08	6.0728E-08	6.0933E-01
26	573.00	0.0079	0.1980	0.0199	1.3700E-08	1.1701E-08	1.4591E+01
27	573.00	0.0158	0.1980	0.0201	2.4100E-08	2.2230E-08	7.7584E+00
28	573.00	0.0631	0.1870	0.0217	6.1100E-08	6.4507E-08	5.5761E+00
29	573.00	0.0960	0.1830	0.0222	8.2800E-08	8.2763E-08	4.5139E-02
30	573.00	0.1290	0.1810	0.0224	9.5600E-08	9.6600E-08	1.0463E+00
31	573.00	0.0320	0.1960	0.0013	4.4400E-08	4.0418E-08	8.9685E+00
32	573.00	0.0321	0.1940	0.0118	4.3300E-08	4.0107E-08	7.3730E+00
33	573.00	0.0320	0.1910	0.0408	4.2200E-08	3.9387E-08	6.6661E+00
34	573.00	0.0320	0.1890	0.0682	4.0800E-08	3.8974E-08	4.4743E+00
35	598.00	0.0315	0.0744	0.0201	3.6100E-08	4.0145E-08	1.1204E+01
36	598.00	0.0316	0.1010	0.0207	5.5600E-08	5.4640E-08	1.7260E+00
37	598.00	0.0312	0.1390	0.0206	7.2500E-08	7.4410E-08	2.6351E+00
38	598.00	0.0311	0.1890	0.0192	1.0080E-07	1.0091E-07	1.0744E-01
39	598.00	0.0311	0.2230	0.0206	1.1780E-07	1.1906E-07	1.0706E+00
40	598.00	0.0311	0.2540	0.0202	1.3400E-07	1.3561E-07	1.2031E+00
41	598.00	0.0308	0.2870	0.0202	1.5190E-07	1.5201E-07	6.9339E-02
42	598.00	0.0077	0.1930	0.0194	3.1100E-08	2.9307E-08	5.7653E+00
43	598.00	0.1530	0.1900	0.0197	6.2800E-08	2.9804E-07	3.7458E+02
44	598.00	0.6170	0.1840	0.0211	1.6250E-07	4.5947E-07	1.8275E+02
45	598.00	0.0938	0.1800	0.0215	2.1700E-07	2.1520E-07	8.3081E-01
46	598.00	0.1260	0.1770	0.0218	2.5800E-07	2.5105E-07	2.6955E+00
47	598.00	0.0310	0.1900	0.0015	1.0390E-07	1.0117E-07	2.6256E+00
48	598.00	0.0312	0.1900	0.0115	1.0670E-07	1.0171E-07	4.6747E+00
49	598.00	0.0311	0.1870	0.0399	1.0560E-07	9.9840E-08	5.4541E+00
50	598.00	0.0310	0.1820	0.0664	1.0470E-07	9.6912E-08	7.4383E+00
% error promedio							1.5491E+01

En el apéndice C también se presenta se presenta el programa de cómputo en Visual Basic que se utilizó para ajustar los parámetros del modelo cinético de la rapidez de hidrogenación. Los resultados de los parámetros se muestran en la tabla 15.

Tabla 15

<b>Resultado de la optimización (Parámetros de las expresiones cinéticas)</b>	
AKKH21	4.2194E+04
AKKH22	-2.7728E+04
AKPDT1	1.9997E+00
AKPDT2	1.4338E+03

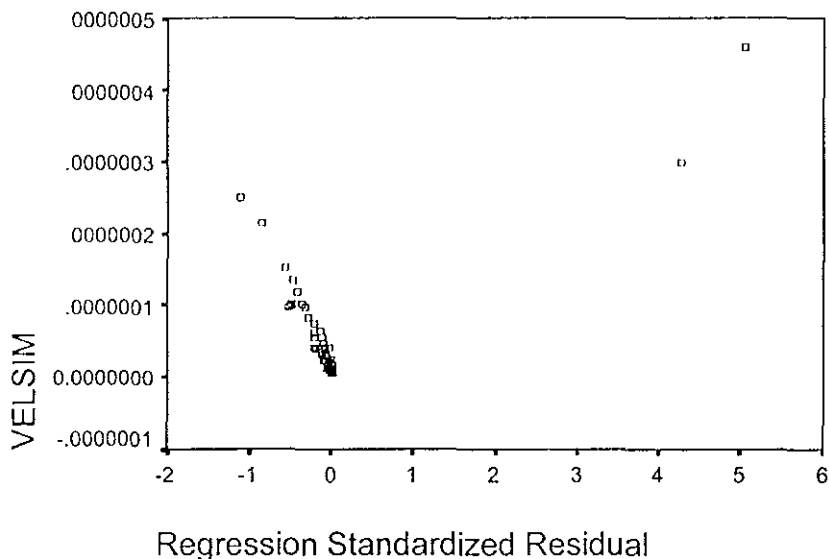
Nuevamente se realizo un análisis estadístico del ajuste, en el programa SPSS, utilizando los residuales.

Los resultados fueron:

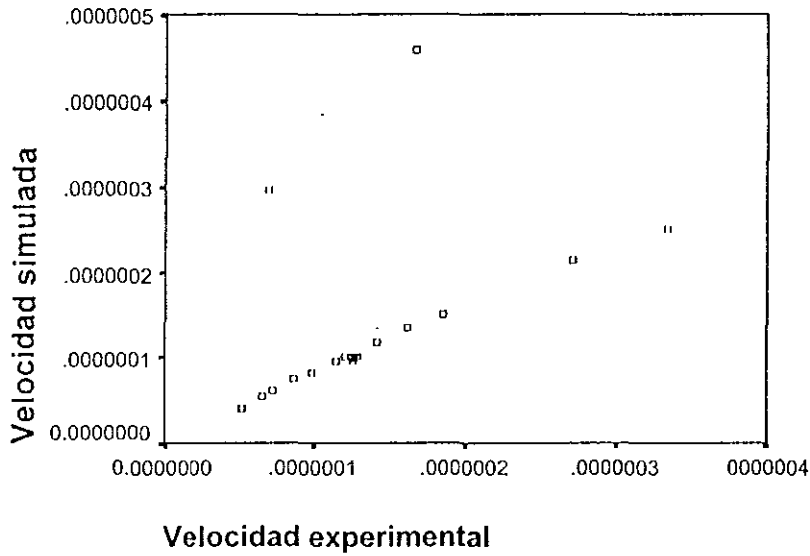
Correlación: 0.788

R<sup>2</sup>: 0.621

Gráfica de la velocidad teórica Vs. los Residuales (diferencia entre los valores teóricos y experimentales de la velocidad).

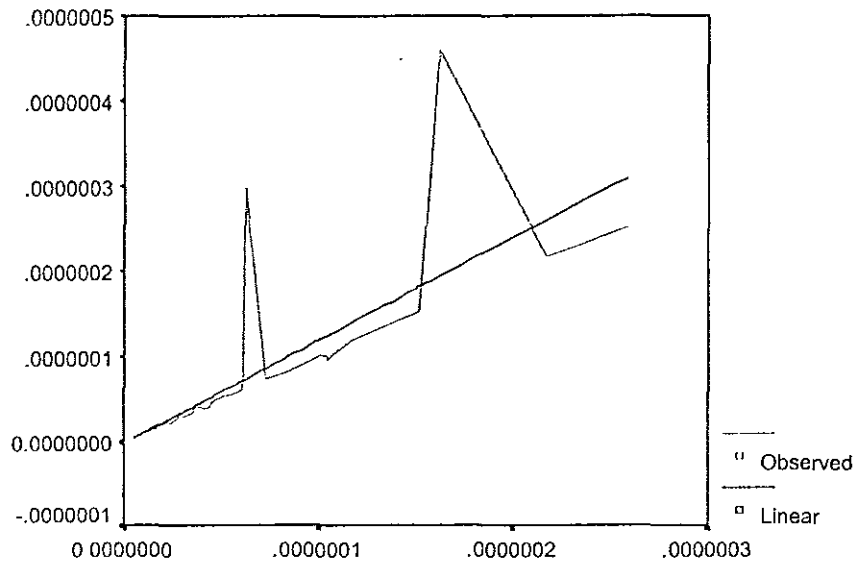


Los residuales presentan un patrón de desviación negativa creciente a valores mayores de velocidad. Este comportamiento se confirma en la siguiente gráfica de velocidad teórica Vs. velocidad experimental.



La desviación de la diagonal de 45° se hace mayor a valores crecientes de velocidad, salvo dos puntos que quedan fuera del patrón.

También se llevó a cabo el análisis de los ajustes lineales con los datos de rapidez experimental y teórica para la hidrogenación, presentando a continuación la gráfica del ajuste lineal de las velocidades.



Se observan muy claramente el mismo patrón de desviación creciente a valores mayores de velocidad con dos puntos fuera del patrón.

De los distintos análisis podemos concluir que el ajuste de parámetros para el modelo cinético que describe la rapidez de hidrogenación no es tan bueno como el anterior, pero se encuentra en niveles aceptables para poder utilizarlo. Los resultados no podemos incluirlos en el intervalo de alta confiabilidad pero si en de aceptables.

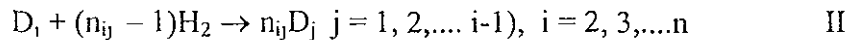
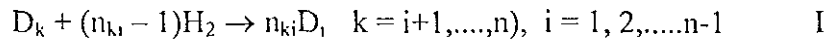
### *Hidrodescomposición.*

Se adoptará el modelo cinético propuesto para las reacciones de descomposición térmica en el proceso de reducción de viscosidad, ajustado desde luego a la consideración de adición de hidrógeno que caracteriza a la hidrodescomposición. Adicionalmente, el modelo se mejora al desligar el conjunto de reacciones participantes del número de átomos de carbono de los pseudocomponentes considerados. En el modelo de referencia se considera que un componente de, por ejemplo, 30 átomos de carbono, reacciona para dar origen a un conjunto de pares de compuestos de a y b átomos de carbono, donde  $a+b=30$ , cada uno de los cuales puede seguir reaccionando para generar nuevos pares con  $a_x$  y  $a_y$ , y  $b_x$  y  $b_y$  átomos de carbono, respectivamente donde  $a_x + a_y = a$ , y  $b_x + b_y = b$ .

En el modelo que se propone en este trabajo se conserva el número de pseudocomponentes que se generan en la caracterización, sin importar el número de átomos de carbono. De hecho, en las técnicas de caracterización cada pseudocomponente representa a un conjunto de especies químicas con diferentes formas y tamaño de moléculas. Para completar los requerimientos del modelo, se agregan nuevos compuestos con los que se incluyen a las fracciones ligeras que se generan en la hidrodescomposición y no están presentes en el diesel original. Estos componentes corresponden a:

PS-130, PS-164, hidrógeno, metano, etano, propano, isobutano, n-butano, isopentano, n-pentano.

El truco para lograr esta representación, sin perder la bondad del modelo base consiste en expresar las reacciones del pseudocomponente  $D_i$  de la siguiente forma:



En donde la primera reacción corresponde a la formación de los componentes  $D_i$  como resultado de la hidrodescomposición de cada uno de los compuestos  $D_k$  de peso molecular  $PM_k$  (siendo  $PM_k > PM_i$ ); y la segunda a la hidrodescomposición del pseudocomponente  $D_i$  de peso molecular  $PM_i$ , generando toda la serie de compuestos con peso molecular  $PM_j$  (siendo  $PM_j < PM_i$ ).

Si se representa por  $r_{ij}$  la velocidad de desaparición de  $D_i$  y  $r_{ki}$  la velocidad del mismo componente, al tomar el conjunto de reacciones I y II, la velocidad neta de formación  $r_{D_i}$  (positivo) o de desaparición  $r_{D_i}$  (negativo) será una expresión que incluya la sumatoria de las reacciones de formación (I) afectando a la velocidad individual ( $r_{ki}$ ) por el coeficiente estequiométrico ( $n_{ki}$ ), restando la sumatoria de las reacciones de desaparición ( $r_{ij}$ ).

$$r_{Di} = \sum_{k=i+1}^n n_{ki} r_{ki} - \sum_{j=1}^{i-1} r_{ij}$$

donde considerando reacciones de primer orden:

$$r_{ki} = K_{ki} C_{Dk} \qquad r_{ij} = K_{ij} C_{Di}$$

El coeficiente estequiométrico  $n_{ki}$ , se obtiene con un balance de masa en la reacción I.

$$PM_k + (n_{ki} - 1)PM_{H_2} = n_{ki}PM_i$$

de donde:

$$n_{ki} = \frac{PM_k - PM_{H_2}}{PM_i - PM_{H_2}}$$

Un ejemplo numérico se incluye en el apéndice D.

El modelo cinético en conjunto es el siguiente:

$$r_{Di} = \sum_{k=i+1}^n n_{ki} K_{ki} C_{Dk} - C_{Di} \sum_{j=1}^{i-1} K_{ij} \quad i = 1, n$$

$\leftarrow i \neq n \rightarrow \qquad \leftarrow i \neq 1 \rightarrow$

donde:

$r_{Di}$  = Velocidad neta de formación del componente  $D_i$ , gmol/(gcat s)

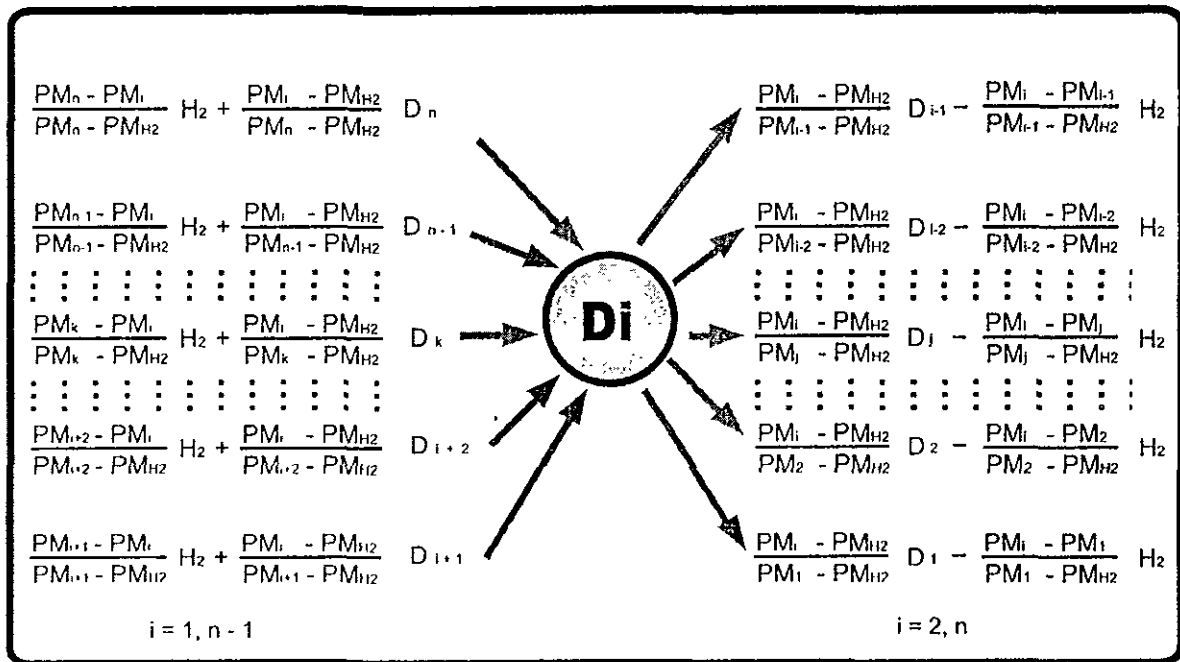
(valores negativos corresponden a desaparición del componente).

$K_{XY} = K_{XY1} \exp (K_{XY2}/(RT))$  son las constantes de velocidad de la reacción de hidrodescomposición del componente  $D_x$  que genera el componente  $D_y$ .

$C_D$  = Concentración gmol/l.

$n_{ki}$  = coeficiente estequiométrico.

Esquemáticamente las reacciones se pueden representa de la siguiente forma:



En las reacciones participan 18 componentes: C1, C2, C3, C4, C5, PS-130, PS-164, PS-188, PS-211, PS-236, PS-260, PS-275, PS-293, PS-310, PS-326, PS-343, PS-356 y PS-378, lo que involucra 171 reacciones y 342 parámetros.

Para simplificar el modelo, y además hacer viable su ajuste con la limitada información disponible para este propósito, se proponen correlaciones para los parámetros  $K_{xy1}$  y  $K_{xy2}$  en función de los pesos moleculares de los componentes x y y:

$$K_{xy1} = \left( a_0 + a_1 \cdot PM_x + a_2 \cdot a_3^{\frac{PM_x}{a_4}} \right) \left[ \frac{(PM_x - PM_y)}{a_6} \right]^{a_5}$$

$$y = 1, x - 1), \quad x = 2, 18$$

$$K_{xy2} = b_0 + b_1 \left( \frac{PM_x}{PM_y} \right)^{b_2}$$

Con esto se reduce a diez parámetros de ajuste, que se determinan a partir de información de rendimientos de un diseño industrial de referencia.



De acuerdo a este diseño, las condiciones de alimentación y salida del reactor son las siguientes:

*Tabla 16 Datos de rendimiento en las reacciones de hidrodeshcomposición.*

Concentración	Entrada gmol/l	Salida gmol/l	Rendimiento gmol/s
C1	426.666	454.195	27.528
C2	318.163	334.499	16.335
C3	176.112	182.942	6.830
C4	52.209	52.769	0.559
C5	11.099	12.016	0.917
PS-130	7.121	14.654	7.533
PS-164	6.233	18.243	12.010
PS-188	22.315	34.945	12.630
PS-211	43.862	44.178	0.315
PS-236	39.039	37.908	-1.131
PS-260	67.835	65.829	-2.0059
PS-275	186.639	181.089	-5.549
PS-293	69.063	66.987	-2.076
PS-310	64.796	62.858	-1.939
PS-326	73.888	71.655	-2.232
PS-343	82.361	79.891	-2.470
PS-356	47.169	45.742	-1.426
PS-378	104.782	101.610	-3.172

Flujo Total 5748.118 gmol/s

El ajuste de los parámetros cinéticos se basa en el comportamiento del reactor industrial, por lo que se requiere desarrollar el modelo correspondiente, lo que se hace en el capítulo siguiente donde también se presenta el resultado del ajuste.

## VII MODELO DE COMPORTAMIENTO DEL REACTOR.

Las reacciones de hidrotreamiento del diesel ocurren en un reactor multifásico. Tres fases están presentes en el reactor: una sólida representada por el lecho fijo de catalizador que constituye un medio poroso, y un flujo líquido-vapor del material reaccionante. La fase gas está integrada principalmente por hidrógeno, ácido sulfhídrico y los componentes ligeros que se generan en la hidrodesección, mientras que la fase líquida se constituye por los compuestos que forman parte del diesel original, incluyendo los compuestos de azufre, así como las fracciones no ligeras que también resultan del conjunto de reacciones.

Para la formulación del modelo del reactor se optará por una simplificación en la que se asumirá un flujo pistón, sin considerar los efectos de transporte radial.

El modelo resulta de la simple aplicación de los balances de materia y energía en un elemento diferencial, de donde se obtienen las expresiones de variación de concentración de los compuestos que participan en la reacción con respecto a la longitud de avance de la mezcla en el lecho catalítico, y la expresión de variación de entalpía también con respecto a la longitud.

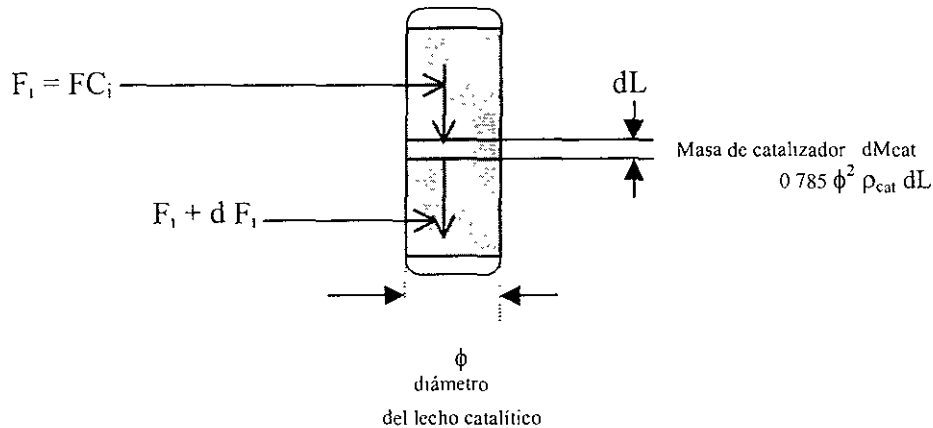


Fig.16

El cambio de masa molar de cualquier componente del sistema reaccionante ( $F \cdot dC_i$ ) en el elemento diferencial, corresponde a su rapidez neta de formación (positiva o negativa) por unidad de masa de catalizador ( $r_i$ ) multiplicada por la cantidad de masa en el elemento diferencial ( $0.785 \cdot \phi^2 \cdot \rho_{cat} \cdot dL$ ):

$$dF_i = r_i \cdot 0.785 \cdot \phi^2 \cdot \rho_{cat} \cdot dL$$

La relación entre el flujo molar  $F_i$  y la concentración  $C_i$  está dada por:

$$C_i = F_i / \rho F$$

Considerando que el cambio en las moles totales es pequeño comparado con las moles totales en el reactor, se puede suponer que tanto  $F$  como  $\rho$  permanecen constantes, entonces:

$$dC_i = \rho/F dF_i$$

De donde:

$$\frac{dC_i}{dL} = \frac{0.785 \cdot \phi^2 \cdot \rho \cdot \rho_{cat}}{F} r_i$$

Utilizando las expresiones de rapidez de reacción derivadas en el capítulo anterior, se tendrá:

$$\frac{dC_{BF}}{dL} = \frac{0.785 \cdot \phi^2 \cdot \rho \cdot \rho_{cat}}{F} \frac{k K_{DBT} K_{H_2} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2} C_{H_2})^2 (1 + K_{H_2} C_{H_2})}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{dL} = \frac{0.785 \cdot \phi^2 \cdot \rho \cdot \rho_{cat}}{F} \frac{k' K'_{DBT} K'_{H_2} C_{DBT} C_{H_2}}{1 + K'_{DBT} C_{DBT}}$$

$$\frac{dC_{DBT}}{dL} = -\frac{dC_{BF}}{dL} - \frac{dC_{CHB}}{dL}$$

$$\frac{dC_{Di}}{dL} = \frac{0.785 \cdot \phi^2 \cdot \rho \cdot \rho_{cat}}{F} \sum_{k=i+1}^n \frac{PM_k - PM_{i+1}}{PM_i - PM_{i+1}} K_{ki} - C_{Di} \sum_{j=i}^{i-1} K_{ij} \quad i = 1, n$$

←  $i \neq n$  →      ←  $i \neq 1$  →

Donde:

$\phi$  Diámetro del lecho catalítico (m)

$\rho$  Densidad de la corriente de entrada ( $g_{mol}/m^3$ )

$\rho_{cat}$  Densidad aparente del catalizador ( $g/m^3$ ) (masa del catalizador por unidad de volumen)

F Flujo de alimentación al reactor ( $g/mol/s$ )

L Longitud recorrida por el flujo reaccionante en el reactor (m)

$C_{DBT}$ ,  $C_{BF}$ ,  $C_{CHB}$  concentración  $g/mol/l$  de dibenzotiofeno, bifenilo y ciclohexilbenceno.

$C_i$  concentración  $g/mol/l$  de los componentes involucrados en las reacciones de hidrodescomposición.

El resto de las variables se definieron en el capítulo anterior.

Para derivar las expresiones de variación de temperatura en función del avance del flujo reaccionante en el lecho catalítico, se requiere de un balance diferencial similar, pero en términos de las entalpías de las corrientes de entrada y salida, tomando en consideración el calor de reacción asociado a la conversión diferencial en el elemento. Además es necesario expresar la entalpía en función de la temperatura. Tomando en cuenta que el modelo del reactor se incorporará como subrutina de usuario a un simulador comercial (Aspen plus), lo anterior no es factible pues las expresiones de las propiedades termofísicas son transparentes al usuario. Sin embargo, se puede optar por un procedimiento equivalente que consistirá en incorporar a la técnica numérica de solución de las expresiones diferenciales anteriores el cálculo de temperatura en cada incremento finito usando la subrutina "FLASH" del propio simulador con la opción P,Q definidos y T incógnita.

Q corresponde a la entalpia de la corriente en cada incremento de longitud y se calcula a partir de la entalpia del incremento anterior, sumándole el calor de reacción:

$$Q_{i+1} = Q_i + 1/\rho[(C_{BFi+1} - C_{BFi})\Delta H_{BF} + (C_{CHBi+1} - C_{CHBi})\Delta H_{CHB} + (C_{H2^{*}i+1} - C_{H2^{*}i}) \Delta H_{hidrocrac.}]$$

Los valores de reacción se toman de la literatura:

$\Delta H_{BF}$	Corresponde a la reacción de hidrogenólisis: 9.56 Kcal/gmol.
$\Delta H_{CHB}$	Corresponde a la reacción de hidrogenación: 11.21 Kcal/gmol.
$\Delta H_{hidrocrac.}$	Corresponde a las reacciones de hidrodesección: 10.4 Kcal/gmol.
$(C_{H2^{*}i+1} - C_{H2^{*}i})$	Cambio de concentración de hidrógeno referido exclusivamente al consumo por hidrodesección.

La solución al modelo se realiza con el método de Runge-Kutta, y se elabora una subrutina de usuario que se incorpora a la simulación, presentada en el apéndice E.

Los parámetros del modelo cinético de las reacciones de hidrodesección ( $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, b_0, b_1$  y  $b_2$ ) resultan de un ajuste a datos de un diseño del IMP basado en el comportamiento industrial del proceso. Se utiliza como referencia la información de rendimientos (positivos o negativos) de todos los componentes involucrados en estas reacciones y se determina el conjunto de parámetros que minimiza la función suma de errores al cuadrado, que se calcula como la diferencia entre el dato experimental y el valor teórico de rendimientos que resultan de la solución del conjunto de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dC_{Di}}{dL} = \frac{0.785 \cdot \phi^2 \cdot \rho \cdot \rho_{cat}}{F} \sum_{k=i+1}^n \frac{PM_k - PM_{H_2}}{PM_i - PM_{H_2}} K_{ki} - C_{Di} \sum_{j=i}^{i-1} K_{ij} \quad i = 1, n$$

←  $i \neq n$  →                      ←  $i \neq 1$  →

donde:

$$K_{xy1} = \left( a_0 + a_1 \cdot PM_x + a_2 \cdot a_3 \frac{PM_x}{a_4} \right) \left[ (PM_x - PM_y) / a_6 \right]^{a_5}$$

$$y = 1, x - 1), \quad x = 2, n$$

$$K_{xy2} = b_0 + b_1 \left( \frac{PM_x}{PM_y} \right)^{b_2}$$

Nuevamente se recurre a la herramienta "Solver" de "Excel" con un macro en el que se programa en Visual Basic el cálculo de los rendimientos teóricos que se presenta en el apéndice F.

Tabla 17

<b>Resultado de la Optimización (Parámetros de las expresiones cinéticas)</b>	
A0	1.3181E+00
A1	1.0691E-04
A2	5.2890E-05
A3	7.8737E-01
A4	1.0000E-06
A5	0.0000E+00
A6	1.3433E+02
B0	1.9330E+04
B1	7.4395E+02

Tabla 18 Ajuste de los parámetros de las reacciones de hidrodescomposición

NC	Variable para el nombre del componente i	mol/s de entrada al reactor	mol/s de salida del reactor	Rendimiento Experimental mol/s	Rendimiento Teórico mol/s	Errores al Cuadrado
1	METANO	426.666698661	454.195004661	27.528306000	27.225439333	0.092
2	ETANO	318.163797760	334.498603760	16.334806000	13.918951651	5.836
3	PROPANO	176.112000404	182.942194404	6.830194000	9.192716236	5.582
4	BUTANOS	52.209569486	52.769161486	0.559592000	7.444791197	47.406
5	PENTANOS	11.099265223	12.016112223	0.916847000	6.387016739	29.923
6	PS-130	7.121032992	14.653914992	7.532882000	5.067665889	6.077
7	PS-164	6.233897200	18.243501200	12.009604000	4.075235894	62.954
8	PS-188	22.315079286	34.945229286	12.630150000	3.215635542	88.633
9	PS-211	43.862928522	44.177859522	0.314931000	2.220748426	3.632
10	PS-236	39.039389554	37.908053554	-1.131336000	1.798969589	8.587
11	PS-260	67.835092510	65.829181510	-2.005911000	0.525989358	6.411
12	PS-275	186.639299145	181.089327145	-5.549972000	-3.702857625	3.412
13	PS-293	69.063091699	66.987433699	-2.075658000	-0.844258525	1.516
14	PS-310	64.796712061	62.858123061	-1.938589000	-1.143374833	0.632
15	PS-326	73.888038956	71.655946956	-2.232092000	-1.913796043	0.101
16	PS-343	82.361138515	79.890766515	-2.470372000	-2.718812847	0.062
17	PS-356	47.169079300	45.742918300	-1.426161000	-1.630074477	0.042
18	PS-378	104.782701687	101.610687687	-3.172014000	-4.608966736	2.065
	SUBTOTAL	1799.358812962	1862.014019962	62.655207000	64.511018770	272.962
	Hidrógeno	3948.759187038		-62.655207000	-64.511018770	
	Sulfuro de Hidrógeno	0.000000000				
	TOTAL	5748.118000000				

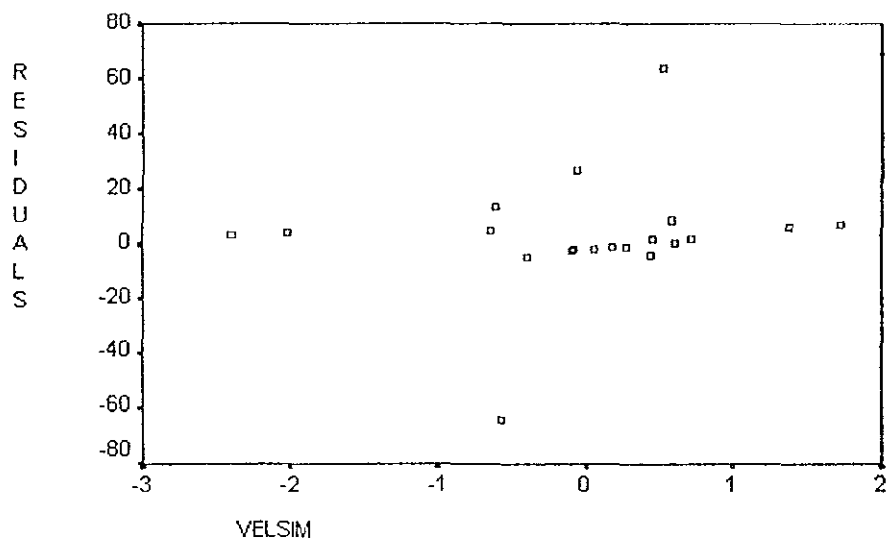
También se incluye un análisis estadístico de los datos de rendimiento teórico y experimental, para visualizar el intervalo en el que localizaríamos el ajuste de los parámetros de las reacciones de hidrodeshcomposición. El análisis es exactamente el mismo que el que se realizó para comparar los ajustes de parámetros de las velocidades de hidrogenólisis e hidrogenación .

Los resultados obtenidos fueron:

Correlación: 0.985

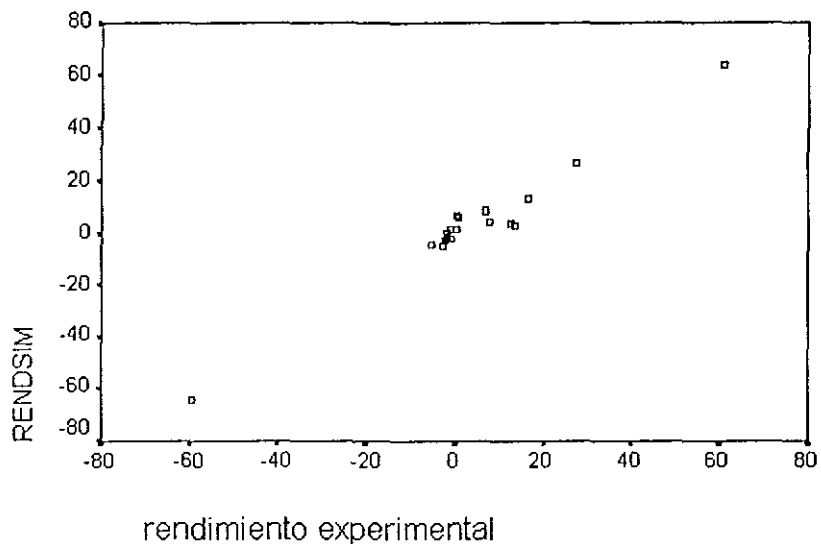
$R^2$ : 0.97

Gráfica del rendimiento teórico Vs. los Residuales.



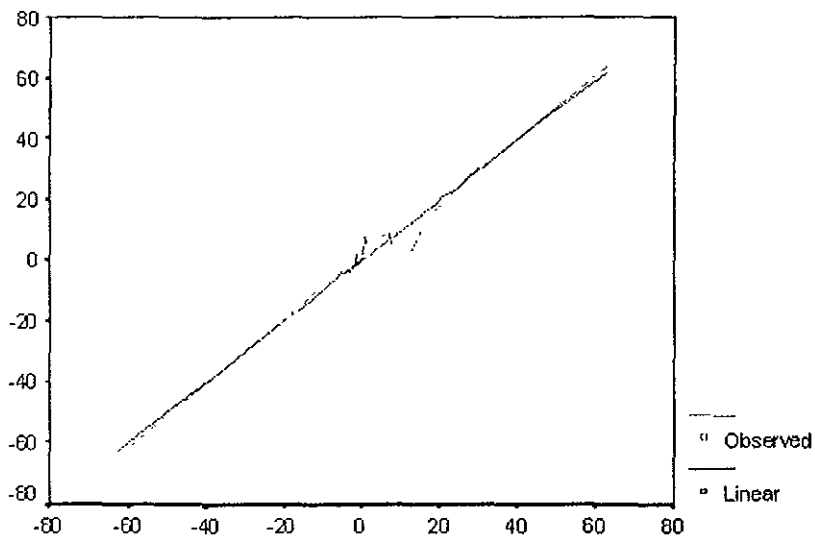
Se puede observar que la mayoría tienen un valor muy cercano a cero, excepto dos; uno muy por encima y otro por debajo.

Gráfica del rendimiento teórico Vs. el rendimiento experimental.



Podemos observar que los datos forman una línea diagonal con una pendiente muy cercana a uno, indicando que los datos experimentales y teóricos tienen prácticamente el mismo valor.

Por último también se realizó el ajuste lineal de los rendimientos, incluidos en la gráfica presentada a continuación:



La líneas presentadas en la gráfica anterior están prácticamente sobrepuestas, lo cual indica un excelente ajuste.

De los análisis presentados podemos decir que el ajuste obtenido fue excelente, y que los datos de rendimiento teóricos son prácticamente perfectos, lo cual nos indica una muy alta confiabilidad.

El modelo propuesto es original y puede considerarse como una de las contribuciones de este trabajo; el modelo es además potencialmente extendible a otras aplicaciones de hidrodescomposición de hidrocarburos que existen en la industria de refinación del petróleo.



## VIII ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES TERMOFÍSICAS.

Un cuestionamiento natural del usuario de un simulador de procesos es ¿realmente es relevante el método de cálculo de propiedades?, y la respuesta a esta pregunta es uno de los propósitos de este trabajo.

Demostraremos que el escoger los modelos de manera inadecuada puede disminuir significativamente la exactitud en la representación del comportamiento, llevar a diseños insatisfactorios o simplemente impedir que la instalación diseñada cumpla con su objetivo. Los modelos incorporados a los simuladores tienen que seleccionarse por el usuario con base en consideraciones de los materiales procesados y de las condiciones operativas. De acuerdo a la familia de compuestos presentes habrá que identificar el método de estimación más apropiado; se deberá además tener presente que los modelos no son aplicables para todos los intervalos de temperatura y presión, y que su precisión varía dependiendo del intervalo.

Los modelos usan en su formulación parámetros físicos de los componentes individuales a partir de los cuales se determinan, con reglas de mezclado, los representativos correspondientes al material procesado; dependiendo del modelo que se ha elegido será la necesidad de parámetros para el cálculo de las propiedades. Estos parámetros por lo general se tienen disponibles en las bases de datos de los propios simuladores que comprenden un buen número de especies químicas. Sin embargo, en ocasiones algún parámetro está ausente o no se dispone de un compuesto particular en la base. En estas situaciones, se deberán analizar los siguientes puntos: - ¿Qué proporción de la mezcla ocupa este compuesto?, ¿Participa en un equilibrio líquido / vapor?, ¿Cuáles son sus características (volatilidad, polaridad)?, ¿Participa en alguna reacción? -. La solución al problema puede ser variada: búsqueda bibliográfica, estimación con métodos de contribución de grupos o regresión de información experimental.

También se tiene el caso de las mezclas complejas como es el caso que nos ocupa, donde no es posible partir de un conjunto de compuestos identificables, teniéndose que recurrir al concepto de pseudocomponentes y técnicas de caracterización que normalmente se tienen también incorporadas en los simuladores comerciales.

Las fracciones del petróleo son mezclas muy complejas de hidrocarburos de distintos tamaños y grupos moleculares, cuyos componentes individuales pueden identificarse como especies químicas sólo en forma limitada, y aun suponiendo que la identificación completa fuera factible, ésta daría lugar a tal número de compuestos individuales que se complicarían enormemente los cálculos sin algún beneficio de interés práctico, pues el propósito de los procesos no está relacionado con los componentes, sino con el comportamiento de las mezclas que constituyen los productos típicos de la industria petrolera. Es virtualmente imposible obtener datos de las propiedades térmicas y físicas de cada una de las fracciones del petróleo, y la necesidad de buenos métodos de predicción es inevitable. El enfoque práctico ha consistido en sustituir la representación de especies químicas individuales por agrupaciones de éstas que se caracterizan por alguna o algunas propiedades representativas

del conjunto. La mezcla completa se representa por un conjunto de elementos discretos que corresponden a dichas agrupaciones, y se incorporan como pseudocomponentes con parámetros físicos que resultan de información analítica del petróleo crudo o sus fracciones, incluyendo como más importantes la destilación ASTM y la curva de densidades asociadas a los cortes de la destilación.

Para hidrocarburos ligeros, con peso molecular <200, libres de compuestos olefinicos, puede usarse un modelo que considera la presencia de n-alcenos, n-alkil-ciclopentanos y n-alkilbencenos y sólo necesita como parámetro característico el punto de ebullición para elegir un compuesto puro de cada grupo de hidrocarburos. Sin embargo, este modelo no funciona correctamente para hidrocarburos más pesados debido a que la complejidad de la fracción incrementa considerablemente; en estos casos se utiliza un modelo mas general que considera las familias completas de parafinas-naftenos-aromáticos, el cual usa dos parámetros para caracterizar los pseudocomponentes: punto de ebullición/densidad relativa o punto de ebullición/peso molecular.

Cuatro son los parámetros básicos que participan en las correlaciones de caracterización: temperatura de ebullición normal (que se deriva de las curvas de destilación ASTM), densidad relativa o °API, peso molecular y la proporción H/C representada por el denominado factor de caracterización (K) de Watson, Nelson y Murphy. Este factor, que se define como la raíz cúbica del punto de ebullición promedio dividido entre la densidad relativa a 60°F, es un ejemplo de un índice de caracterización débil, debido a la pequeña diferencia que existe entre los valores de hidrocarburo a hidrocarburo. El factor se utiliza extensamente en el libro de Datos Técnicos del API de refinación de petróleo, como un parámetro de correlación para la razón hidrógeno/carbono, propiedades críticas, presión de vapor, densidad, entalpía, calor específico y viscosidad; los hidrocarburos parafínicos tienen valores de K de 11.8 a 13.1, los naftenos 11.0 a 12.7 y los aromáticos 9.7 a 12.3. Los cuatro parámetros básicos aquí referidos están interrelacionados por funciones simples; a partir de ellos se calcula el resto para completar la caracterización de cada pseudocomponente, y poder usar los diversos modelos termodinámicos en la estimación de las propiedades termofísicas. Entre estos parámetros están: presión crítica, temperatura crítica, factor acéntrico, parámetro de solubilidad y coeficientes de la expresión de entalpía vs. temperatura de gas ideal. Ya que en general no hay datos disponibles de estos parámetros, la efectividad de las correlaciones se verifica al calcular el error en la predicción de otras propiedades dependientes de las anteriores que sí son medibles experimentalmente. Entre las correlaciones disponibles están las desarrolladas por Kesler y Lee en 1976, Huang en 1977, Kesler, Lee y Sandler en 1979 y las que se presentaron en la tesis doctoral de Mahammad-Reza Riazi de la Universidad del Estado de Pensilvania.

En general, las propiedades termofísicas son extremadamente importantes en el diseño y análisis de procesos y equipos de procesamiento. Por ejemplo, las constantes de equilibrio físico, entalpías y entropías son indispensables en los cálculos del balance de materia y energía de un proceso; el peso molecular se usa en el cálculo de propiedades en base masa y en la predicción de otras propiedades; la densidad se utiliza en el dimensionamiento de recipientes, columnas y tubería, y también para la predicción de otras propiedades; y las propiedades de transporte como la viscosidad y conductividad térmica se requieren también

en el dimensionamiento de tuberías (cálculo de caídas de presión) y equipo (cálculo de coeficientes de transferencia de calor).

Debido al desarrollo de la termodinámica, los problemas de estimación de diversas propiedades termofísicas se han simplificado, y cada vez son menos los datos experimentales requeridos para el cálculo. Propiedades como el calor específico y la entalpía se pueden expresar como la suma de dos contribuciones: la primera del gas ideal, y la segunda de la desviación del comportamiento ideal. Dentro de las propiedades del gas ideal, el calor específico es una de las propiedades fundamentales de la cual pueden derivarse otras propiedades; por ejemplo, la integral con respecto a la temperatura del calor específico da como resultado la entalpía del gas ideal.

De las ecuaciones de estado se derivan la densidad, las constantes de equilibrio y las desviaciones de la idealidad de entalpía y entropía. Por otro lado, las propiedades pseudocríticas son importantes para aplicar el principio de estados correspondientes en la predicción de propiedades físicas y térmicas: los calores específicos, entalpías y entropías se pueden calcular con la correlación de Pitzer, que requiere de la temperatura y presión críticas y el factor acéntrico. La densidad y las desviaciones de idealidad del calor específico y la entalpía se pueden calcular con esta correlación, ya que existe una rigurosa relación termodinámica entre ellas.

Por otro lado, la viscosidad y la conductividad térmica se estiman con correlaciones ad hoc de estados correspondientes.

Por lo tanto, propiedades pseudocríticas más exactas resultan en propiedades más exactas.

Finalmente, como etapa previa a la simulación de un proceso que se realiza por primera vez es recomendable hacer algunos ejercicios de validación de los métodos de estimación seleccionados por consideraciones de tipo fundamental. Esto incluye las pruebas de consistencia termodinámica, la búsqueda en la literatura de propiedades específicas directas o indirectas, e inclusive algún programa experimental.

En particular en este trabajo, como se describe más adelante, recurriremos a información experimental de literatura para validar la ecuación de estado que mejor represente el comportamiento de los equilibrios líquido-vapor en mezclas de hidrógeno con compuestos hidrocarburos en el rango del diesel.

Para validar las propiedades que se generan como resultado de los cálculos efectuados por un simulador, lo recomendable es tabular o graficar la propiedad en cuestión contra la temperatura, presión y/o composición para observar su comportamiento; esto debe ser comparado con resultados experimentales o datos bibliográficos. Si los resultados son diferentes a los reportados, la estrategia a seguir es separar los compuestos y estudiar las propiedades de los compuestos puros, y así encontrar si uno de ellos es el causante de la diferencia; otra de las alternativas es el utilizar diferentes reglas de mezclado o cambiar de modelo de estimación.

Una de las áreas en donde mayor relevancia tiene el elegir de manera adecuada el modelo de predicción es el equilibrio líquido / vapor, que se presenta en la expansión “flash”, la destilación, la absorción, el agotamiento, la evaporación o el simple calentamiento y enfriamiento de corrientes en dos fases. Enfocaremos en este trabajo la validación del método seleccionado a esta propiedad específica, y demostraremos los graves efectos de una selección inadecuada.

La expresión general para los cálculos de equilibrio líquido-vapor corresponde a la igualdad de la fugacidad de cada componente en las fases líquido y vapor:

$$f_i^V = f_i^L$$

Al expresar las fugacidades en términos de la composición se tiene que:

$$y_i \phi_i^V P = x_i \phi_i^L P$$

A partir de la definición de la constante de equilibrio físico ( $K_i = y_i/x_i$ ) y con la expresión anterior, esta propiedad queda definida en función de los coeficientes de fugacidad:

$$K_i = \phi_i^L / \phi_i^V$$

Los coeficientes de fugacidad pueden derivarse de una ecuación de estado; sin embargo, esto no es posible para la fase líquida en todas las ecuaciones.

Las ecuaciones de estado han tenido una gran evolución desde la expresión de Boyle y Gay Lussac:  $PV = RT$ .

De 1873 data la ecuación de van der Waals que es ya una expresión cúbica en  $V$  ( $(P + a/V^2)(V-b) = RT$ , formulación indispensable para expresar las condiciones que definen el punto crítico:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0$$

La ecuación de van der Waals ha sido base de múltiples versiones, más de cien hasta la propuesta por Redlich – Kwong en 1949, que representó un avance importante en su capacidad predictiva, particularmente para la fase vapor en mezcla de compuestos no polares:

$$\left( P + \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \right) (V-b) = RT$$

Los parámetros (a) y (b) de una mezcla se determinan con las siguientes reglas:

$$\sqrt{a} = \sum_i x_i \sqrt{a_i} \quad a_i = 0.42748023 R^2 T_{ci}^{2.5} / P_{ci}$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad b_i = 0.08664035 R T_{ci} / P_{ci}$$

La ecuación de estado de Redlich-Kwong, según lo reconocen los propios autores, no tiene un fundamento teórico, y puede considerarse como una expresión empírica inspirada que ha dado origen a varias versiones que se han convertido en las herramientas básicas para el cálculo de equilibrios de aplicación industrial.

Sin embargo, inclusive la ecuación de Redlich-Kwong sigue sin tener aplicación para representar la fase líquida y su aplicación todavía requiere de coeficientes de actividad para la expresión de las constantes de equilibrio:

$$K_i = \gamma_i \phi_i^L / \phi_i^V$$

El primer método con aplicación industrial extensa para la correlación de coeficientes de actividad de líquidos puros fue el presentado por Chao & Seader en 1961. En 1963 Grayson & Streed con base en información experimental muy extensa modificaron los coeficientes asociados al método para mejorar considerablemente la representación del comportamiento en corrientes de hidrógeno e hidrocarburos pesados que se requiere en varios procesos de refinación del petróleo. Este último método se incluye todavía en los simuladores comerciales y se recomienda para el análisis de estos procesos. De esta manera, éste será el primer método predictivo que consideraremos en este estudio.

El coeficiente de fugacidad en la fase líquida  $\phi_i^L$  es una propiedad termodinámica bien definida cuando el componente *i* realmente existe como líquido. A condiciones que no permiten la existencia de *i* como un componente líquido puro, pero sí como especie disuelta en la fase líquida de un sistema,  $\phi_i^L$  resulta una cantidad hipotética. Esta región hipotética existe cuando la temperatura del sistema está por arriba de la temperatura crítica del componente *i* o cuando la presión está por debajo de su presión de vapor. Chao & Seader desarrollaron una correlación para el coeficiente de fugacidad en la fase líquida en esta región hipotética, utilizando información experimental de equilibrios físicos a temperaturas moderadas. La correlación se enmarca en el mismo enfoque modificado de estados correspondientes de Curl y Pitzer.

$$\log \phi_i^L = \log \phi_i^{L(0)} = \omega \log \phi_i^{L(1)}$$

El primer término de la expresión representa el coeficiente de fugacidad de fluidos simples y se expresa como una función sólo de la temperatura y presión reducidas:

$$\log \phi_i^{L(0)} = \Lambda_0 + \Lambda_1/T_r + \Lambda_2 T_r + \Lambda_3 T_r^2 + \Lambda_4 T_r^3 + (\Lambda_5 + \Lambda_6 T_r + \Lambda_7 T_r^2) P_r + (\Lambda_8 + \Lambda_9 T_r) P_r^2 - \log P_r$$

Tabla 19 Parámetros de ajuste

	Fluido simple	Metano	Hidrógeno
A <sub>0</sub>	2.05135	1.36822	1.50709
A <sub>1</sub>	-2.10899	-1.54831	2.74283
A <sub>2</sub>	0	0	-0.02110
A <sub>3</sub>	-0.19396	0.02889	0.00011
A <sub>4</sub>	0.02282	-0.01076	0
A <sub>5</sub>	0.08852	0.10486	0.008585
A <sub>6</sub>	0	-0.02529	0
A <sub>7</sub>	-0.00872	0	0
A <sub>8</sub>	-0.00353	0	0
A <sub>9</sub>	0.00203	0	0

(Los parámetros corresponden al ajuste de Grayson & Streed)

El segundo término corresponde a una corrección para considerar la desviación del comportamiento del fluido real con relación al fluido simple, y también se expresa en función de la temperatura y presión reducidas:

$$\log \phi_1^{L(1)} = -4.23893 + 8.65808 T_r - 1.22060/T_r - 3.15224 T_r^3 - 0.025(P_r - 0.6)$$

El método de Chao & Seader, y en consecuencia el de Grayson & Streed, utilizan la ecuación de estado de Redlich & Kwong para el cálculo del coeficiente de fugacidad en la fase vapor, mientras que los coeficientes de actividad ( $\gamma_1$ ) se determinan con las correlaciones de Hildebrand.

Lo que se necesitaba para contar con una ecuación de estado que permitiera su aplicación en la determinación del coeficiente de fugacidad en la fase líquida se propuso por Wilson en 1964, sugiriendo que el parámetro (a) de la ecuación de Redlich & Kwong, se expresara en función de la temperatura. La recomendación de Wilson se ignoró por mucho tiempo, y no fue sino hasta la aparición de la ecuación de estado de Soave en 1972 que este nuevo enfoque ganó popularidad:

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

Donde:

$$a = 0.42747R^2T_c^2 / P_c \cdot \alpha$$

$$b = 0.08664RT_c / P_c$$

$\alpha$  introduce la dependencia de temperatura  $a(T)$  y toma la forma siguiente:

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

siendo  $\omega$  el factor acéntrico, y las reglas de mezclado las mismas que en la ecuación de Redlich & Kwong.

Pero Soave no desarrolló la capacidad para representar el comportamiento del hidrógeno, y la ecuación de estado de Grayson & Strced continuó siendo la opción a considerar. Posteriormente, Graboski & Daubert (1979) y después Lin (1980) incorporaron modificaciones en la ecuación de Soave que permitieron predecir el comportamiento de equilibrio en presencia de hidrógeno. Pero la mejora sustancial surge con la incorporación de parámetros de interacción binarios ( $k_{ij}$ ) que se determinan por ajuste a información experimental de equilibrios. Las expresiones aplican en las reglas de mezclado para el cálculo del parámetro  $a$ :

$$a = \sum_i x_i \sum_j x_j (a_{ij})^{0.5} (1 - k_{ij})$$

Adicionalmente, la expresión para el cálculo de los parámetros ( $a$ ) se modificó por Boston & Mathias para gases ligeros a condiciones de temperatura reducida mayor a 4:

$$\alpha(T) = [\exp\{c_i(1 - T_r^{d_i})\}]^2$$

$$d_i = 1 + \frac{m_i}{2}$$

$$c_i = 1 - \frac{1}{d_i}$$

Esta combinación, Soave-Boston-Mathias con parámetros de interacción, también será considerada en nuestro análisis.

En 1976, Peng Robinson planteó algunas de las metas que debería de cumplir una nueva ecuación de estado: Que los parámetros se expresen en términos de las  $P_c$ ,  $T_c$ , y factor acéntrico. Obtener un mejor cálculo en las vecindades del punto crítico en particular en cálculos de  $Z_c$  y densidad del líquido. Las reglas de mezclado no deberían incluir más de un parámetro de interacción que sea dependiente de la temperatura, presión y composición. La ecuación obtenida es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha}{V^2 + 2bV - b^2}$$

En donde:

$$a = \alpha_i 0.45724 R^2 T_c^2 / P_c^2$$

$$b = 0.07780RT_c/P_c$$

Las cuales fueron obtenidas al introducir las condiciones críticas en la ecuación, contemplando la siguiente restricción:

$$\alpha_i(T_{ci}) = 1.0$$

Peng Robinson adoptó la ecuación siguiente para  $\alpha$ :

$$\alpha_i(T) = [1 + m_i(1 - T_{ri}^{1/2})]^2$$

La cual sigue cumpliendo con la restricción anterior. El parámetro  $m_i$  se relaciona con el factor acéntrico de la siguiente manera:

$$m_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2$$

En el análisis una de las opciones es la PENG – ROB basada en la ecuación de estado de Peng Robinson para el cálculo de todas las propiedades termodinámicas, excepto para el volumen molar del líquido, para éste se utiliza el método API y el modelo de Rackett para componentes reales. Esta opción se recomienda para procesamiento de gases, refinerías, y aplicaciones petroquímicas. Se recomienda para mezclas no polares o con grados de polaridad muy bajos, ejemplos son hidrocarburos y gases ligeros como bióxido de carbono, ácido sulfhídrico, e hidrógeno.

Los resultados obtenidos con esta ecuación de estado son bastante exactos en intervalos de presión y temperatura extensos, también dentro de la región crítica es consistente, aunque dentro de la región cerca del punto crítico de mezclas es inexacto.

Otra de las opciones incluida es la PR-IBM, consiste en la ecuación de estado de Peng Robinson con modificaciones de Boston Mathias. La ecuación para el modelo es la siguiente:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)}$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$$

$$b_i = fcn(T_c, p_{ci})$$

$$a_i = fcn(T, T_{ci}, p_{ci}, \omega_{ci})$$

$$k_{ij} = k_{ji}$$

El parámetro  $\alpha_i$  es calculado por medio de la ecuación estándar de Peng Robinson.



La modificación realizada por Boston Mathias para gases ligeros es idéntica a la descrita antes en la ecuación Soave.

En 1979 Hurón y Vidal igualaron el exceso de la energía de Gibbs a expresiones del coeficiente de fugacidad:

$$G_m^E = RT \ln \varphi - \sum_i x_i RT \ln \varphi_i^*$$

Esta ecuación es válida para cualquier presión, pero no puede ser evaluada sin algunas suposiciones, por ejemplo si la ecuación es evaluada a presión infinita la mezcla debe ser líquida y extremadamente densa, por lo que se asume:

$$V(p=\infty)=b$$

$$V^L(p=\infty)=0 \quad \text{ó}$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

Introduciendo estas dos últimas ecuaciones en la ecuación anterior, resulta en una expresión para a/b incluyendo el exceso de energía de Gibbs a presión infinita:

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{1}{\Lambda} G_m^E(p = \infty)$$

Donde  $\Lambda$ :

$$\Lambda = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \ln \left( \frac{1 + \lambda_1}{1 + \lambda_2} \right)$$

En donde los valores de  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  dependen de la ecuación de estado; para Redlich Kwong Soave los valores corresponde a 1 y 0 respectivamente.

Las reglas de mezclado de Hurón Vidal son teóricamente incorrectas para presiones bajas, pero en nuestro caso las ecuaciones de estado son utilizadas en altas presiones.

La energía de Gibbs a presión infinita es muy similar a la energía de Gibbs a muy altas presiones, pero el parecido no es tan cercano para hacer predicciones con estas reglas de mezclado.

Las reglas de Hurón Vidal fueron modificadas en 1990 por Dahl y Michelsen utilizando una relación termodinámica entre el exceso de la energía de Gibbs y la fugacidad calculada con ecuaciones de estado, esta relación es equivalente a la utilizada por Hurón y Vidal:

$$\frac{G_m^E}{RT} = \ln \left( \frac{f}{RT} \right) - \sum_i x_i \ln \left( \frac{f_i}{RT} \right)$$

La ventaja radica en que las expresiones para las fugacidades de mezclas y componentes puros no involucran a la presión; son funciones de  $V/b$  y  $\alpha$ .

$$\alpha_i = \frac{a_i}{b_i RT}$$

$$\ln\left(\frac{f}{RT}\right) + \ln b = Q\left(\frac{Vm}{b}, \alpha\right)$$

$$\alpha = \frac{a}{bRT}$$

En lugar de utilizar una presión infinita para simplificar la ecuación descrita al principio, se utiliza la condición de presión cero. A  $p=0$  se puede derivar una relación exacta entre  $V/b$  y  $\alpha$ . Por medio de la sustitución se obtiene la función  $q(\alpha)$ , y la primera ecuación se convierte en:

$$\frac{G_m^E(p=0)}{RT} + \sum_i x_i \ln\left(\frac{b_i}{b}\right) = q(\alpha) - \sum_i x_i q(\alpha_i)$$

Debido a que  $q(\alpha)$  sólo se puede escribir explícitamente para valores mayores a 5.8, se desarrolló una aproximación para valores menores al límite. Dahl y Michelsen utilizan una segunda aproximación en forma de polinomio que se ajustó para la solución analítica en el intervalo  $10 < \alpha < 13$  la cual se puede extrapolar para valores menores de alfa:

$$q(\alpha) = q_1 \alpha + q_2 \alpha^2$$

Debido a que  $q(\alpha)$  es una función universal (para cada ecuación de estado), la energía de Gibbs de exceso de cualquier modelo de coeficientes de actividad con parámetros optimizados a bajas presiones se pueden utilizar para determinar  $\alpha$ , si se conocen  $\alpha_i$ ,  $b_i$ , y  $b$ ; para calcular  $b$  se asume una regla de mezclado lineal como en las reglas de mezclado de Hurón Vidal:

$$b = \sum_i x_i b_i$$

Este conjunto de ecuaciones dieron como resultado las primeras reglas de mezclado con las cuales se pudieron obtener predicciones con buenos resultados para ecuaciones de estado.

La opción RKSMHV2 está basada en las reglas de mezclado de Hurón – Vidal modificadas, y la ecuación de estado de Redlich Kwong y Soave.

Las reglas de mezclado de Hurón – Vidal pueden predecir a cualquier presión los parámetros binarios de interacción. Las mezclas que se pueden utilizar para obtener buenos resultados son de compuestos polares o no polares en combinación con gases ligeros. Los límites de temperatura y presión para los cuales los resultados siguen siendo aceptables son altos, pueden esperarse predicciones precisas (4% en presión y 2% en fracción mol a una temperatura dada) aproximadamente hasta 150 bar. Los resultados obtenidos son buenos, siempre y cuando se cuente con los parámetros de interacción necesarios, aunque en la zona cercana al punto crítico los resultados son menos confiables.

Otra de las opciones utilizadas fue la de PRMHV2, la cual utiliza la ecuación de estado de Peng Robinson y las reglas de mezclado modificadas de Hurón Vidal. Éstas fueron ya descritas anteriormente. La única diferencia son los valores de  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , los cuales corresponden a  $1-\sqrt{2}$  y  $1+\sqrt{2}$  respectivamente.

En 1991 aparecen las reglas de mezclado de Holderbaum - Gemhling, que utilizan una relación entre la energía de Helmholtz de exceso y la ecuación de estado. La expresión explícita de la presión para la ecuación de estado es sustituida en la ecuación termodinámica:

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$$

La energía de Helmholtz se obtiene integrando  $A^E$ , y se obtiene por medio de:

$$A_m^E = A_m - \sum_i x_i A_i^* - RT \sum_i x_i \ln x_i$$

En donde  $A_i^*$  y  $A_m$  se calculan utilizando la ecuación termodinámica.

También se utiliza, la siguiente simplificación:

$$\frac{V_i^{*,l}}{b_i} = \frac{V_m^l}{b}$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

La regla de mezclado consiste en:

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{1}{\Lambda} A_m^E(p)$$

En donde  $\Lambda'$  se calcula de la siguiente forma:

$$\Lambda' = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \ln \left( \frac{\frac{V_m}{b} + \lambda_1}{\frac{V_m}{b} + \lambda_2} \right)$$

Los valores de  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  dependen de la ecuación de estado, para la de Redlich Kwong Soave los valores corresponde a 1 y 0 respectivamente.

Otra de las opciones incluidas en el análisis es la Redlich Kwong Soave predictiva (PSRK), esta opción se basa en la utilización del modelo de ecuación de estado predictiva de Soave Redlich Kwong, la cual es una extensión de la ecuación de estado de Redlich Kwong Soave, junto con las reglas de mezclado de Gmehling.

La opción PSRK se puede usar en altas temperaturas y presiones, y se pueden esperar resultados precisos a cualquier condición con el requisito de contar con los parámetros de interacción adecuados. Los resultados son menos veraces en regiones cercanas al punto crítico.

Otra de las opciones incluida en este análisis es la BK10, la cual cuenta con los valores de K de las correlaciones de Braun K-10. Éstos fueron calculados de las gráficas K10 del Manual del API para componentes reales y fracciones de petróleo. Los componentes reales incluyen 70 hidrocarburos y gases ligeros; las fracciones de petróleo cubren intervalos de ebullición entre 400-700K.

Los mejores resultados se pueden obtener para mezclas aromáticas puras o alifáticas con puntos de ebullición normales en el intervalo de 450 a 700K. La exactitud disminuye en mezclas de compuestos alifáticos y aromáticos o mezclas nafténicas.

Esta opción es aplicable para bajas presiones y presiones de vacío. El intervalo de temperaturas para utilizar las gráficas K 10 en el cual se garantizan mejores resultados es 133-800K, aunque en ciertos casos se pueden utilizarse hasta 1100K.

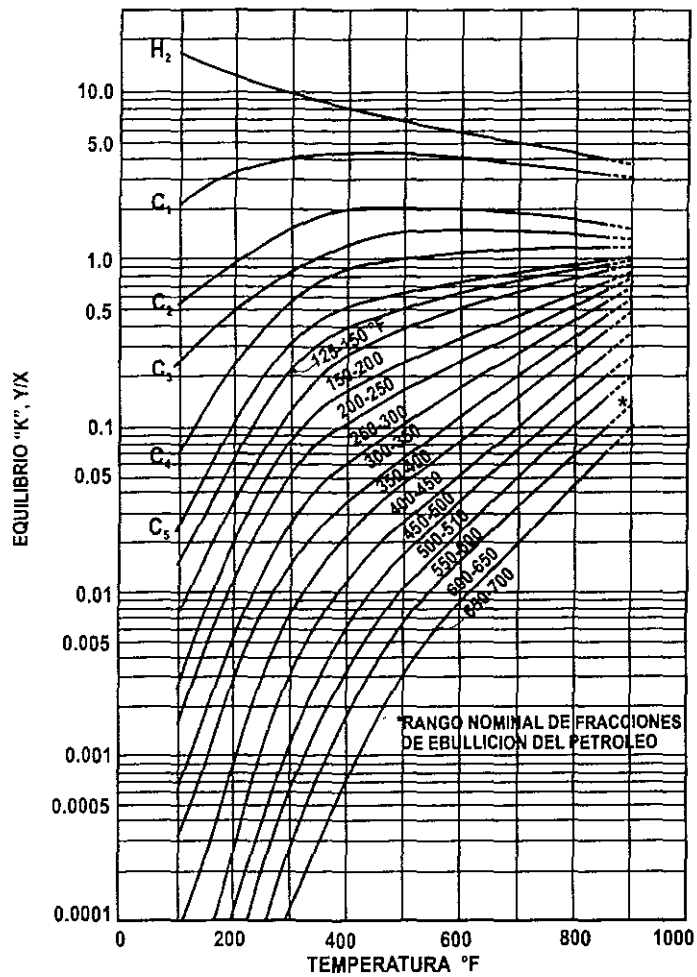
-----

A continuación se presenta un análisis para definir el modelo a usar en la simulación del proceso de Hidrosulfuración de Diesel, análisis que consistirá en comparar datos experimentales de las constantes de equilibrio contra los valores calculados con los distintos métodos de estimación referidos.

Se utilizará como referencia la información experimental que reportan Grayson & Streed (Ref. 25) para mezclas de una fracción de Diesel con hidrógeno.

En el trabajo de Grayson & Streed se presentan resultados experimentales de las constantes de equilibrio físico para el hidrógeno, metano a pentano y pseudocomponentes en el rango de ebullición de 125 a 700°F a una presión de 1500 psig y a una relación molar de hidrógeno a hidrocarburos de 4.6 a 55.

FIG. 17 INFORMACION EXPERIMENTAL DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO FISICO DE HIDROCARBUROS E HIDROGENO



Para comparar los resultados del cálculo con la información experimental se procedió primero a caracterizar la fracción Diesel con los datos reportados en el trabajo referido:

Tabla 20 Caracterización ASTM de Diesel para el cálculo de constantes de equilibrio

%volumen de destilado	Temperatura °F
PIE	458
10%	499
50%	555
90%	628
PFE	660
Peso molecular promedio 220	

A continuación se presenta la caracterización obtenida en el simulador ASPEN:

	Pseudo Componente	NBP	API	SG	MW	TC
		F				F
1	PC413F	413.20	38.054	.8345396	158.62	764.01
2	PC438F	438.42	36.452	.8424987	168.15	788.95
3	PC463F	462.67	34.967	.8500154	177.70	812.74
4	PC488F	487.80	33.482	.8576666	187.99	837.20
5	PC513F	513.30	32.028	.8652927	198.86	861.83
6	PC539F	538.61	30.634	.8727323	210.08	886.09
7	PC562F	561.63	29.407	.8793890	220.66	907.99
8	PC587F	587.48	28.071	.8867472	232.95	932.43
9	PC612F	612.14	26.839	.8936519	245.09	955.56
10	PC637F	637.05	25.630	.9005238	257.78	978.79
11	PC662F	662.23	24.446	.9073637	271.02	1002.1
12	PC684F	684.48	23.428	.9133223	283.07	1022.5

A continuación se calculó en el simulador ASPEN una serie de equilibrio líquido-vapor para una mezcla con una relación molar  $H_2/IIC$  de 29.8 (promedio del rango experimental), a la presión de 1500 psig, y temperaturas de 300, 400, 500, 600, y 700°F. Los resultados se presentan en las tablas 21.a, 21.b y 21.c, para cada modelo termodinámico analizado (con el nombre con el que son designados cada modelo en el simulador ASPEN); las temperaturas de los pseudocomponentes son resultado de la caracterización y los valores experimentales se determinaron por interpolación de la Figura 17.

Tabla 21.a Comparacion de predicciones de constantes de equilibrio fisico vs datos experimentales

BK10

Componente	300°F			400°F			500°F			600°F			700°F			Promedio
	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	
10	10	26 37418	163 7418	8	26 41431	230 17875	7	26 41431	277 347286	6	26 41431	340 2385	5	26 41431	428 2862	287 958532
0.0085	0.0085	1.62E-03	80 9084706	0.026	7 98E-03	69 3181923	0.05	0.0259141	48 1718	0.09	0.0819532	31 1631111	0.172222	0.1169292	32 1055382	52 3334224
0.0062	0.0062	1.05E-03	83 0946774	0.019222	5 05E-03	70 5807408	0.039	0.0197475	49 3653848	0.075	0.0499166	33 4445333	0.144444	0.0983068	31 9412367	53 8953146
0.0039	0.0039	6.75E-04	82 7014615	0.015444	4 00E-03	74 0744626	0.03	0.0150481	49 8463333	0.058	0.0402708	33 2779162	0.116667	0.0829051	28 9386887	53 2257065
0.002381381	0.002381381	4.19E-04	82.3916878	0.01	2.76E-03	72.3791	0.0242	0.0112393	53 5566116	0.048	0.0302066	30 52779167	0.095	0.0692545	27 1005263	53 7411685
0.00156667	0.00156667	2.54E-04	83 7992047	0.0071	1.87E-03	73 6759155	0.019	8 23E-03	56 6813158	0.039	0.024878	36 2102564	0.08	0.0563275	29 590625	55 9914635
0.00095	0.00095	1.51E-04	84 0545263	0.0051	1.25E-03	75 4423529	0.013111	5 96E-03	54 5736405	0.032	0.0190069	40 5971875	0.068	0.0448694	33 9861765	57 7307767
0.00075	0.00075	9.54E-05	87 2795097	0.0038	8.61E-04	77 3434211	0.0156667	4.40E-03	71 9276017	0.0256	0.0148542	41 9757813	0.055	0.0366371	33 3870909	62 3826303
0.0005	0.0005	5.72E-05	88 56042	0.00286	5.58E-04	80 4726923	0.0094	3 10E-03	67 0468085	0.022	0.0112364	48 9254545	0.175	0.0292679	83 2754857	73 6561722
0.0003375	0.0003375	3.34E-05	90 0964444	0.0021	3 60E-04	82 8507619	0.0074	2 17E-03	70 6502703	0.01777	8 46E-03	52 4154192	0.0375	0.0233001	37 8664	66 7774592
0.000233333	0.000233333	1.84E-05	92 0943807	0.0014444	2 25E-04	84 4474522	0.0055	1 48E-03	73 0081818	0.014444	6 23E-03	56 9022431	0.02999	0.018238	39 1863955	69 1277323
0.00015	0.00015	9.72E-06	93 5181333	0.00086	1.37E-04	84 0238372	0.0036285	1 01E-03	72 1143723	0.011	4 60E-03	58 1798182	0.022	0.0143115	34 9477273	68 5587777
0.0001	0.0001	5.32E-06	94 67938	0.00065	8 77E-05	86 5020308	0.002563636	7 22E-04	71 840035	0.0079	3 54E-03	55 1311392	0.0177778	0.0116072	34 7095816	68 5724333
E.promedio			92 8400078			89 3306027			78 1638185			68 0791498			67 3324363	78 749203

Soave

Componente	300°F			400°F			500°F			600°F			700°F			Promedio
	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	
10	10	12.62015	26 2015	8	10 41638	30 20475	7	8.525273	21 7896143	6	6 896577	14 94295	5	5 46885	9 377	20 5031629
0.0085	0.0085	1.91E-03	77 5029412	0.026	8 64E-03	68 7860769	0.05	0.0272226	45 5548	0.09	0.0672586	25 2682222	0.172222	0.1390847	19 2410377	46 8706156
0.0062	0.0062	1.26E-03	79 8132258	0.019222	6 20E-03	67 7493497	0.039	0.0208507	46 5366667	0.075	0.0543296	27 5605333	0.144444	0.1175404	18 6256285	48 0170804
0.0039	0.0039	8 38E-04	78 5244615	0.015444	4 46E-03	71 1241259	0.03	0.0159989	46 6703333	0.058	0.0439524	24 22	0.116667	0.0994579	14 750815	47 0579071
0.002381381	0.002381381	5 39E-04	77 3671123	0.01	3 13E-03	68 6573	0.0242	0.0120496	50 2082645	0.048	0.0350345	27 0114583	0.095	0.0831863	12 4354737	47 1360417
0.00156667	0.00156667	3 39E-04	78 3464291	0.0071	2 16E-03	69 5132394	0.019	8 95E-03	52 8971579	0.039	0.0276189	29 1882077	0.08	0.0589788	13 7765	48 7431268
0.00095	0.00095	2 11E-04	77 8122105	0.0051	1 48E-03	70 9854902	0.013111	6 59E-03	49 7075738	0.032	0.0216361	32 3871875	0.068	0.0569194	16 295	49 4374924
0.00075	0.00075	1.35E-04	82 0349333	0.0038	1 03E-03	72 7642105	0.0156667	4 95E-03	68 411794	0.0256	0.0172032	32 8	0.055	0.0475253	13 5903636	53 9202603
0.0005	0.0005	8 01E-05	83 99158	0.00286	6 83E-04	76 1122028	0.0094	3 55E-03	62 2737234	0.022	0.0131839	40 0731818	0.175	0.0385523	77 9701143	68 0821605
0.0003375	0.0003375	4 79E-05	85 8080296	0.0021	4 53E-04	78 416	0.0074	2 55E-03	65 5140541	0.01777	0.0101392	42 9420371	0.0375	0.0313632	16 3648	57 8089842
0.000233333	0.000233333	2 80E-05	88 0187115	0.0014444	2 95E-04	79 5759485	0.0055	1 81E-03	67 1138182	0.014444	7 70E-03	46 6574356	0.02999	0.0252785	15 7102367	59 4152301
0.00015	0.00015	1.59E-05	89 3992	0.00086	1 89E-04	78 1238372	0.0036285	1 26E-03	65 2338432	0.011	5 78E-03	47 445	0.022	0.0201748	8 29636364	57 696488
0.0001	0.0001	9 49E-06	90 50985	0.00065	1 25E-04	80 8153846	0.002563636	9 08E-04	64 5975872	0.0079	4 45E-03	43 7077215	0.0177778	0.0164215	7 62917796	57 4519443
E.promedio			78 0862142			70 0638658			54 3468639			33 3998489			18 7740238	50 9341273

Peng Robinson

Componente	300°F			400°F			500°F			600°F			700°F			Promedio
	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	
10	10	12.22413	22 2413	8	10 28153	28 519125	7	8 533081	21 9011571	6	6 966251	16 1041833	5	5 401432	8 02864	19 3588811
0.0085	0.0085	2.34E-03	72 4658824	0.026	9 93E-03	61 7978845	0.05	0.0300755	39 849	0.09	0.0723966	19 5593333	0.172222	0.1445208	16 0845885	41 9513378
0.0062	0.0062	1 58E-03	74 5683871	0.019222	7 23E-03	62 396993	0.039	0.023263	40 3512821	0.075	0.0588984	21 4688	0.144444	0.1227361	15 0285924	42 7628109
0.0039	0.0039	1 07E-03	72 6648718	0.015444	5 28E-03	65 8411681	0.03	0.0180377	39 8743333	0.058	0.0480137	17 2177586	0.116667	0.1044049	10 5103414	41 2216945
0.002381381	0.002381381	7 02E-04	70 5243722	0.01	3 77E-03	62 3053	0.0242	0.0137492	43 185124	0.048	0.0386094	19 56375	0.095	0.087859	7 51684211	40 6190777
0.00156667	0.00156667	4 53E-04	71 0683169	0.0071	2 85E-03	62 6498592	0.019	0.0103505	45 5236842	0.039	0.0307397	21 1802564	0.08	0.0733584	8 302	41 7448233
0.00095	0.00095	2 90E-04	89 5153684	0.0051	1 85E-03	63 7260784	0.013111	7 74E-03	40 9670506	0.032	0.0243443	23 9240625	0.068	0.0609967	10 2989706	41 6863061
0.00075	0.00075	1 90E-04	74 6221333	0.0038	1 32E-03	65 255	0.0156667	5 90E-03	62 3691569	0.0256	0.0195688	23 5801563	0.055	0.0513213	6 68854545	46 4989984
0.0005	0.0005	1 17E-04	76 5884	0.00286	8 94E-04	68 7581818	0.0094	4 30E-03	54 2282979	0.022	0.0152	30 9090909	0.175	0.0420286	75 9836571	61 2931255
0.0003375	0.0003375	7 26E-05	78 5016889	0.0021	6 08E-04	71 0247143	0.0074	3 16E-03	57 3486486	0.01777	0.0118564	33 2785594	0.0375	0.0345352	7 90613333	49 8119489
0.000233333	0.000233333	4 41E-05	81 1184016	0.0014444	4 08E-04	71 7766547	0.0055	2 29E-03	58 4509091	0.014444	9 15E-03	36 633758	0.02999	0.0281473	6 14438146	50 824821
0.00015	0.00015	2 62E-05	82 5460667	0.00086	2 68E-04	68 7834884	0.0036285	1 63E-03	55 0232879	0.011	6 99E-03	36 4673636	0.022	0.0227452	3 38727273	49 2414959
0.0001	0.0001	1 63E-05	83 7012	0.00065	1 84E-04	71 7629231	0.002563636	1 20E-03	53 1403834	0.0079	5 47E-03	30 7892405	0.0177778	0.0187379	5 40055575	48 9588606
E.promedio			71 5480299			63 430567			47 093255			25 435101			13 9448555	44 2903217

Tabla 21.b Comparación de predicciones de constantes de equilibrio físico vs. datos experimentales

Grayson

Componente	300°F			400°F			500°F			600°F			700°F			Promedio
	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	
H2	10	9.551239	4.48761	8	7.620201	4.7474875	7	6.28449	10.2215714	6	5.305607	11.5732187	5	4.534531	9.30938	8.06785312
413	0.0085	2.52E-03	70.3412041	0.026	0.0109063	58.0526923	0.05	0.0349466	30.1068	0.09	0.0878169	2.42566607	0.172222	0.1748207	1.50892453	32.4870755
438	0.0062	1.69E-03	72.7462903	0.019222	7.81E-03	59.3827385	0.039	0.0265751	31.8587179	0.075	0.0707204	5.70613333	0.144444	0.1486833	2.93490903	34.5257578
463	0.0039	1.14E-03	70.8341026	0.015444	5.60E-03	63.7283087	0.03	0.0202155	32.615	0.058	0.0508622	1.98172414	0.116667	0.1260155	8.01297711	35.4304225
488	0.002381381	7.46E-04	68.6607526	0.01	3.93E-03	60.7216	0.0242	0.0150668	37.7438017	0.048	0.0448968	6.46541687	0.095	0.1051044	10.0362105	36.8467563
513	0.00156667	4.81E-04	69.3263419	0.0071	2.71E-03	61.856338	0.019	0.011056	41.8105263	0.039	0.0349478	10.3902564	0.08	0.086515	8.14375	38.3054425
539	0.00095	3.07E-04	67.7208421	0.0051	1.85E-03	63.7168627	0.013111	0.026959	15.753125	0.032	0.0705645	15.753125	0.068	0.0705645	3.77132353	37.9268216
562	0.00075	2.02E-04	73.1222667	0.0038	1.30E-03	65.9144737	0.01566667	5.96E-03	61.958923	0.0256	0.02109	17.6171875	0.055	0.0580892	5.61672727	44.8459156
587	0.0005	1.24E-04	75.1522	0.00286	8.57E-04	70.025	0.0094	4.21E-03	55.232979	0.022	0.015833	28.0318182	0.175	0.0461951	73.6028	60.4070232
612	0.0003375	7.73E-05	77.0959704	0.0021	5.71E-04	72.7904286	0.0074	2.99E-03	59.6431081	0.01777	0.0119141	32.9538548	0.0375	0.0367385	2.03066667	48.9028057
637	0.000233333	4.72E-05	79.7618854	0.0014444	3.75E-04	74.0595791	0.0055	2.09E-03	62.0601818	0.014444	8.84E-03	38.8019247	0.02999	0.0288372	3.84394798	51.7075038
662	0.00015	2.83E-05	81.1336667	0.00086	2.41E-04	71.9475581	0.0036285	1.43E-03	60.4552846	0.011	6.46E-03	41.2511818	0.022	0.0223289	1.495	51.2565782
684	0.0001	1.78E-05	82.2145	0.00065	1.62E-04	75.116	0.002563636	1.02E-03	60.2154908	0.0079	4.85E-03	38.5839241	0.0177778	0.0176452	0.74587407	51.3751778
E.promedio			63.6618479			61.6976206			44.8142045			19.3473408			10.1271147	40.9296257

Soave Boston Matias

Componente	300°F			400°F			500°F			600°F			700°F			Promedio
	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	
H2	10	10.0017	0.017	8	8.276237	3.4529625	7	6.813787	2.66018571	6	5.557503	7.37495	5	4.176619	16.46762	5.99454364
413	0.0085	2.61E-03	69.314	0.026	0.0112747	56.6357692	0.05	0.0344319	31.1382	0.09	0.0830057	7.77144444	0.172222	0.1627754	5.48512966	34.0685087
438	0.0062	1.75E-03	71.6956452	0.019222	8.22E-03	57.2490376	0.039	0.0287298	31.4620513	0.075	0.0678774	9.4968	0.144444	0.1391259	3.68177287	34.7170614
463	0.0039	1.18E-03	69.654359	0.015444	6.00E-03	61.1402486	0.03	0.0207861	30.713	0.058	0.0555861	4.16189655	0.116667	0.1190507	2.04316559	33.542534
488	0.002381381	7.76E-04	67.4105488	0.01	4.29E-03	57.133	0.0242	0.0158809	34.3764463	0.048	0.0448898	6.47958333	0.095	0.100775	6.07894737	34.2957051
513	0.00156667	4.98E-04	68.1961102	0.0071	3.01E-03	57.59	0.019	0.0119736	36.9810526	0.039	0.0358759	8.01051282	0.08	0.0846206	5.77575	35.3106851
539	0.00095	3.16E-04	66.7418947	0.0051	2.09E-03	58.9286275	0.013111	8.98E-03	31.6679887	0.032	0.028502	10.93125	0.068	0.0707332	4.01941176	34.4578345
562	0.00075	2.06E-04	72.5521333	0.0038	1.49E-03	60.8105263	0.01566667	6.82E-03	56.4555199	0.0256	0.0229632	10.313	0.055	0.0597789	8.63890909	41.7614177
587	0.0005	1.25E-04	74.978	0.00286	1.00E-03	64.9695804	0.0094	4.97E-03	47.1138298	0.022	0.0178692	18.7763636	0.175	0.0491788	71.8978286	55.5471205
612	0.0003375	7.65E-05	77.3413926	0.0021	6.77E-04	67.750381	0.0074	3.64E-03	50.8494595	0.01777	0.0139511	21.4907147	0.0375	0.040557	8.17866667	45.1221229
637	0.000233333	4.75E-05	80.4294292	0.0014444	4.49E-04	68.8814733	0.0055	2.62E-03	52.3125455	0.014444	0.0107695	25.4396289	0.02999	0.0331746	10.618873	47.53639
662	0.00015	2.66E-05	82.2668	0.00086	2.93E-04	65.9819767	0.0036285	1.86E-03	48.6685958	0.011	8.21E-03	25.3238182	0.022	0.0268819	22.1904545	48.8683291
684	0.0001	1.62E-05	83.776	0.00065	1.98E-04	69.6075385	0.002563636	1.36E-03	46.862191	0.0079	6.41E-03	18.806962	0.0177778	0.0221867	24.8000315	48.7705446
E.promedio			68.0287154			57.702394			38.5583897			13.4126096			14.6097354	38.462369

Peng Robinson Boston Matias

Componente	300°F			400°F			500°F			600°F			700°F			Promedio
	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	
H2	10	8.19765	18.0235	8	7.065866	11.676675	7	6.019893	14.0015286	6	5.046402	15.8933	5	3.551384	28.97232	17.7134647
413	0.0085	3.73E-03	56.0648235	0.026	0.0147139	43.4080769	0.05	0.0421891	15.6218	0.09	0.0973179	8.131	0.172222	0.1812015	5.21390995	25.6879221
438	0.0062	2.58E-03	53.3290323	0.019222	0.0109492	43.0381854	0.039	0.0332718	14.6876923	0.075	0.0805581	7.4108	0.144444	0.1566295	8.43614134	26.3803703
463	0.0039	1.79E-03	54.0148718	0.015444	8.17E-03	47.0962833	0.03	0.0262996	12.3346667	0.058	0.06681	15.1896552	0.116667	0.1355831	16.2137537	28.9698461
488	0.002381381	1.21E-03	48.9976614	0.01	5.98E-03	40.221	0.0242	0.0204634	15.4404959	0.048	0.0547205	14.0010417	0.095	0.1162389	22.3567368	28.2033872
513	0.00156667	8.08E-04	43.4403225	0.0071	4.31E-03	39.2801408	0.019	0.0157402	17.1568421	0.039	0.044413	13.8794872	0.08	0.0989591	23.698875	28.4911335
539	0.00095	5.32E-04	44.0053684	0.0051	3.08E-03	39.5119608	0.013111	0.0120325	8.22591717	0.032	0.0358725	12.1015625	0.068	0.0839348	23.4335294	25.4556677
562	0.00075	3.60E-04	52.0462687	0.0038	2.25E-03	40.6655263	0.01566667	9.35E-03	40.2765872	0.0256	0.0293721	14.7347656	0.055	0.0719461	30.8110909	35.7068473
587	0.0005	2.29E-04	54.2828	0.00286	1.57E-03	45.1573427	0.0094	6.99E-03	25.598617	0.022	0.023307	5.94090909	0.175	0.0601993	65.6004	39.3180138
612	0.0003375	1.46E-04	58.6465185	0.0021	1.10E-03	47.7385714	0.0074	5.25E-03	29.0217568	0.01777	0.0185655	4.67664603	0.0375	0.0505229	34.7277333	34.5222452
637	0.000233333	9.19E-05	60.5223723	0.0014444	7.56E-04	47.6374273	0.0055	3.90E-03	29.142	0.014444	0.0146483	1.41442814	0.02999	0.0420947	40.3624542	35.8357364
662	0.00015	5.65E-05	62.3029333	0.00086	5.13E-04	40.355814	0.0036285	2.86E-03	21.315144	0.011	0.0114423	4.02090909	0.022	0.0348057	58.2077273	37.2405055
684	0.0001	3.63E-05	63.6594	0.00065	3.60E-04	44.5866154	0.002563636	2.15E-03	16.0984633	0.0079	9.14E-03	15.6860759	0.0177778	0.0292788	64.6930441	40.9447197
E.promedio			52.1104516			40.7979707			19.9170393			10.2215831			32.5175166	31.1129123

67



Tabla 21 e Comparación de predicciones de constantes de equilibrio físico vs. datos experimentales  
Soave predictiva

Componente	300°F			400°F			500°F			600°F			700°F			Promedio
	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	
12	10	14.79696	47.9696	8	11.04732	49.3415	7	9.462986	35.1855143	6	7.2956	21.5933333	5	4.656284	6.87432	32.1029535
413	0.0085	2.06E-03	85.1197647	0.026	0.0125846	51.5978923	0.05	0.0377777	24.4446	0.09	0.0895032	0.452	0.172222	0.172363	0.08187107	28.3391856
438	0.0062	2.01E-03	87.8586129	0.019222	9.20E-03	52.1321923	0.039	0.029362	24.7128205	0.075	0.0731988	2.4018	0.144444	0.1468938	1.6960206	29.7198403
463	0.0039	1.32E-03	68.2051282	0.015444	6.58E-03	57.3928386	0.03	0.0224465	25.1783333	0.058	0.0591674	2.01275862	0.116867	0.1252871	7.38863803	31.635539
488	0.002381381	8.65E-04	63.6859453	0.01	4.70E-03	53.0425	0.0242	0.0171098	29.2983471	0.048	0.0475961	0.84145833	0.095	0.10552	11.0736842	31.588387
513	0.00156667	5.65E-04	63.9056725	0.0071	3.36E-03	52.6516901	0.019	0.013147	30.8052632	0.039	0.039751	0.83846154	0.08	0.0902527	12.815875	32.1633925
539	0.00095	3.57E-04	62.3890526	0.0051	2.33E-03	54.3635294	0.013111	9.78E-03	25.4098086	0.032	0.0305672	4.4775	0.068	0.0748787	10.1157353	31.3511252
562	0.00075	2.48E-04	66.9538667	0.0039	1.77E-03	53.1123684	0.01566667	8.02E-03	48.8190534	0.0256	0.0266275	4.01387187	0.055	0.0689849	25.4270909	39.7052103
587	0.0005	1.47E-04	70.5062	0.00286	1.17E-03	59.1062937	0.0094	5.73E-03	39.0460638	0.022	0.020327	7.60453545	0.175	0.0557998	68.1144	48.8755006
612	0.0003375	9.13E-05	72.956563	0.0021	8.01E-04	61.8506667	0.0074	4.25E-03	42.5890541	0.01777	0.0180818	9.50140687	0.0375	0.0466882	24.5018667	42.2799114
637	0.000233333	5.51E-05	76.4065092	0.0014444	5.38E-04	62.784478	0.0055	3.10E-03	43.6716364	0.014444	0.0125541	13.0843257	0.02999	0.0386682	28.836979	44.9787856
662	0.00015	3.14E-05	79.0698667	0.00085	3.43E-04	60.1404651	0.0036285	2.16E-03	40.5575307	0.011	9.39E-03	14.8247273	0.022	0.0308111	40.0504545	46.8886089
684	0.0001	1.94E-05	80.6271	0.00065	2.34E-04	63.9489231	0.002563636	1.60E-03	37.103741	0.0079	7.42E-03	6.03265823	0.0177778	0.0257693	44.9521313	46.6524374
E.promedio			67.9578371			58.2819337			34.4168769			6.71372671			21.6945434	37.4129835

Soave Huron Vidal

Componente	300°F			400°F			500°F			600°F			700°F			Promedio
	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	
12	10	37.50415	275.0415	8	47.04409	488.051125	7	50.11428	615.918286	6	47.86374	697.729	5	42.43183	748.6366	565.075302
413	0.0085	9.10E-04	89.2970588	0.025	4.36E-03	83.2204231	0.05	0.0141183	71.7634	0.09	0.034329	61.8566667	0.172222	0.0676466	60.7212784	73.3717654
438	0.0062	5.67E-04	90.8621613	0.019222	2.94E-03	84.703881	0.039	0.0101188	74.054359	0.075	0.0258207	65.5724	0.144444	0.0528805	63.4041566	75.7193916
463	0.0039	3.54E-04	90.9264872	0.015444	1.99E-03	87.1212769	0.03	7.28E-03	75.7241333	0.058	0.0195062	66.3686207	0.116667	0.0414888	64.4382773	78.91575822
488	0.002381381	2.14E-04	91.0244938	0.01	1.31E-03	86.8967	0.0242	5.13E-03	78.7957025	0.048	0.0144838	69.8254167	0.095	0.0321026	66.2077895	78.5500205
513	0.00156667	1.26E-04	91.9669107	0.0071	8.46E-04	83.0787324	0.019	3.56E-03	81.2608421	0.039	0.0108243	72.7582051	0.08	0.0245977	89.252875	80.6835131
539	0.00095	7.30E-05	92.3176105	0.0051	5.41E-04	89.3979804	0.013111	2.45E-03	81.3105026	0.032	7.75E-03	75.79125	0.068	0.0187839	72.4060294	82.2446746
562	0.00075	4.37E-05	94.1737333	0.0038	3.55E-04	90.5561842	0.01566667	1.73E-03	88.9741726	0.0256	5.77E-03	77.4648094	0.055	0.0145841	73.4834545	84.9504308
587	0.0005	2.41E-05	95.18966	0.00286	2.18E-04	92.3793357	0.0094	1.15E-03	87.7376596	0.022	4.11E-03	81.3373636	0.175	0.0109124	93.7643429	90.0816723
612	0.0003375	1.33E-05	96.0544296	0.0021	1.35E-04	93.5888095	0.0074	7.74E-04	89.5387027	0.01777	2.94E-03	83.4510411	0.0375	8.22E-03	78.0969333	88.1447833
637	0.000233333	7.16E-06	96.931617	0.0014444	8.13E-05	94.3690667	0.0055	5.11E-04	90.7082545	0.014444	2.08E-03	85.6122958	0.02999	6.12E-03	79.5930977	89.4428664
662	0.00015	3.73E-06	97.5132667	0.00086	4.80E-05	94.4216744	0.0036285	3.31E-04	90.8716555	0.011	1.45E-03	88.8392727	0.022	4.51E-03	79.7512	89.8315738
684	0.0001	2.05E-06	97.94904	0.00055	2.96E-05	95.4459385	0.002563636	2.23E-04	91.3005581	0.0079	1.04E-03	86.8102532	0.0177778	3.42E-03	80.789974	90.4591607
E.promedio			107.634459			120.640858			124.453328			123.955107			125.407754	120.419301

Peng Robinson Huron Vidal

Componente	300°F			400°F			500°F			600°F			700°F			Promedio
	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	K experimental	K estimada	% error	
12	10	3.38598	66.1402	8	3.724376	53.4453	7	3.792897	45.8143286	6	3.606669	39.88885	5	2.836943	43.28114	49.7099637
413	0.0085	4.88E-03	42.6121176	0.026	0.0177483	31.7373077	0.05	0.048469	3.062	0.09	0.1083737	20.4152222	0.172222	0.1983749	15.1855744	22.6024444
438	0.0062	3.45E-03	44.3764516	0.019222	0.0134661	29.9443346	0.039	0.0388932	0.27384615	0.075	0.0911492	21.5322667	0.144444	0.1736484	20.218493	23.2690784
463	0.0039	2.29E-03	41.1615385	0.015444	9.67E-03	37.3658379	0.03	0.0296949	1.017	0.058	0.0732969	26.3222414	0.116667	0.1471437	26.1228111	26.3978858
488	0.002381381	1.57E-03	34.1277183	0.01	7.15E-03	29.4949	0.0242	0.0233474	3.5231405	0.048	0.0606518	26.3579167	0.095	0.1273273	34.0287369	25.3064623
513	0.00156667	1.06E-03	32.3335482	0.0071	5.25E-03	29.0983099	0.019	0.0182683	3.85105263	0.039	0.0500447	28.3197436	0.08	0.1098035	37.254375	25.5714055
539	0.00095	6.95E-04	26.8285263	0.0051	3.76E-03	26.3717647	0.013111	0.0140024	6.79887118	0.032	0.0406097	26.9053125	0.068	0.0936411	37.7075	24.9223945
562	0.00075	4.74E-04	36.8602667	0.0038	2.77E-03	28.9739474	0.01566667	0.0110074	29.7400149	0.0256	0.0335523	31.0636719	0.055	0.0808317	46.9667273	34.3209256
587	0.0005	2.91E-04	41.7106	0.00286	1.89E-03	33.993007	0.0094	8.10E-03	13.8419149	0.022	0.0263457	19.7531818	0.175	0.0672777	61.5556	34.7088067
612	0.0003375	1.85E-04	45.3007407	0.0021	1.32E-03	37.2242857	0.0074	6.10E-03	17.5967568	0.01777	0.0210977	18.7265053	0.0375	0.0567774	51.4064	34.0593774
637	0.000233333	1.14E-04	51.2962161	0.0014444	9.00E-04	37.6593741	0.0055	4.51E-03	17.9570909	0.014444	0.0186879	15.3967045	0.02999	0.0474477	58.2117372	36.1042246
662	0.00015	6.64E-05	55.7260667	0.00085	5.90E-04	31.4511628	0.0036285	3.23E-03	11.0897065	0.011	0.0128105	16.4590909	0.022	0.038909	76.8580909	38.3170236
684	0.0001	4.16E-05	58.4191	0.00065	4.09E-04	37.1083077	0.002563636	2.42E-03	5.64807172	0.0079	0.0102336	29.5392405	0.0177778	0.0328013	84.5070819	43.0443604
E.promedio			44.3763916			33.6821338			12.3241381			24.6676883			45.6373283	32.1375363

Las tablas presentan los valores de las constantes de equilibrio experimentales y estimadas a cinco diferentes temperaturas junto con el porcentaje de error de cada una, el porcentaje de error promedio de las constantes de todos los componentes analizados a cada temperatura, el porcentaje de error promedio de las cinco temperaturas para cada componente, y por último un porcentaje de error general promedio que toma en cuenta a todos los componentes y los niveles de temperatura analizados.

Estas tablas nos indican la exactitud de representación de las constantes de equilibrio; dependiendo del modelo que se elija los resultados varían, y se pueden analizar cada uno de los porcentajes de error pero para simplificar el análisis veremos el error general promedio, para poder así descartar algunos de los métodos, de tal forma que haremos una lista con cada uno de los métodos con porcentaje de error promedio descendente:

- Soave Hurón Vidal 120.41%
- BK10 78.74%
- Soave 50.93%
- Peng Robinson 44.29%
- Grayson 40.92%
- Soave Boston Matias 38.46%
- Soave Predictiva 37.41%
- Peng Robinson Hurón Vidal 32.13%
- Peng Robinson Boston Matias 31.11%

Se descartan los primeros cuatro métodos, y para seleccionar uno de los cinco restantes, se revisa la predictibilidad particular para el hidrógeno, ya que representa éste un componente clave en la simulación de proceso.

A continuación se presentan también en orden decreciente el comportamiento de los métodos en la predicción de las constantes de equilibrio del hidrógeno.

- Peng Robinson Hurón Vidal 49.70%
- Soave Predictiva 32.19%
- Peng Robinson Boston Matias 17.71%
- Grayson 8.06%
- Soave Boston Matias 5.99%

El método seleccionado es el de SOAVE – Boston Matías y será el utilizado en la simulación y optimización del proceso. En segundo término aparece el método de Grayson, y será éste método el elegido para analizar el comportamiento en la simulación y en los resultados de diseño al optar por un método diferente.

## IX SIMULACIÓN DEL PROCESO.

La simulación de procesos se utiliza frecuentemente para analizar y diseñar instalaciones de transformación industrial. Los ingenieros químicos usan simuladores para llevar a cabo diferentes clases de trabajos como pueden ser el calcular balances de materia y energía, estimar propiedades termofísicas o predecir el comportamiento de distintas opciones de procesamiento que podrían ahorrar millones de pesos. En un simulador, un solo ingeniero puede introducir las especificaciones básicas de un proceso y estudiar diversas opciones en muy poco tiempo. Existen distintos simuladores, y en este trabajo en particular el simulador utilizado será el ASPEN PLUS

### INTRODUCCIÓN DE DATOS Y ESPECIFICACIONES EN EL SIMULADOR ASPEN-PLUS.

La simulación se llevó a cabo en distintas etapas; lo primero que se hizo fue desarrollar el diagrama de flujo de proceso, basado en el diseño original de referencia e incluyendo sólo las secciones de Reacción, de Agotamiento, y de Compresión y Recirculación de Hidrógeno, como se describe en el capítulo III y se representa en la Fig. 3.

A continuación se indica la secuencia en que se proporcionan los datos al simulador de procesos y los valores que fueron suministrados.

Los valores de las variables mencionadas necesarias para las especificaciones de los módulos fueron tomadas del diseño industrial de referencia del IMP.

En el paso 10 se incorpora la llamada a la rutina de cálculo del reactor que se desarrolló en este trabajo y que se explica en el Capítulo..... Así mismo, en el paso 13 se indica el modelo termodinámico que se seleccionó, de acuerdo con el análisis efectuado en el capítulo VIII.

1. Primeramente se especifican los compuestos que se utilizarán en la simulación, proporcionando los nombres de las especies químicas identificables, y las propiedades de caracterización de los pseudocomponentes:

```
=====  
==Enter all components, assays, and blends in the  
simulation.....
```

Comp ID	Type	Formula	Component Name
H2O	CONV	H2O	WATER
HIDROGEO	CONV	H2	HYDROGEN
H2S	CONV	H2S	HYDROGEN-SULFIDE
METANO	CONV	CH4	METHANE
ETANO	CONV	C2H6	ETHANE
PROPANO	CONV	C3H8	PROPANE
IBUTANO	CONV	C4H10-2	ISOBUTANE
BUTANO	CONV	C4H10-1	N-BUTANE
IPENTANO	CONV	C5H12-2	2-METHYL-BUTANE
PENTANO	CONV	C5H12-1	N-PENTANE

130	PSEUDO		
164	PSEUDO		
188	PSEUDO		
211	PSEUDO		
236	PSEUDO		
260	PSEUDO		
275	PSEUDO		
293	PSEUDO		
310	PSEUDO		
326	PSEUDO		
343	PSEUDO		
356	PSEUDO		
378	PSEUDO		
DBT	CONV	C12H8S	DIBENZOTHIOPHENE
DIFENILO	CONV	C12H10	DIPHENYL
CHEXBENZ	CONV	C12H16	CYCLOHEXYLBENZENE

...Enter pseudocomponent ID, option set, and property data.....

Pcid	Pcopset	NBP (C)	MW
130	API-METH	130.3874	94.143
164	API-METH	164.9384	119.939
188	API-METH	188.265	138.288
211	API-METH	211.832	155.966
236	API-METH	236.828	175.274
260	API-METH	269.151	193.892
275	API-METH	275.272	205.566
293	API-METH	293.272	219.61
310	API-METH	310.143	232.907
326	API-METH	326.2721	245.45
343	API-METH	343.152	258.806
356	API-METH	356.282	269.03
378	API-METH	377.924	298.02

2. A continuación se proporcionan los datos de las corrientes de alimentación (1 y 7), incluyendo los flujos molares y las condiciones de presión y temperatura:

Description: corriente 1 (Alimentación de Diesel) Units:  
ENG

Substream MIXED Stream Class CONVEN  
Enter two: Temp 38 C Pres 4.3 KG/SQCM Vfrac

....Enter stream composition and flow.....

Composition Basis MOLE-FLOW		KMOL/HR		Solvent	
Comp ID	Value	Comp ID	Value	Comp ID	Value
H2O		HIDROGEO		H2S	
METANO		ETANO		PROPANO	

IBUTANO		BUTANO		IPENTANO	
PENTANO		130		164	
188	17.494670	211	44.07304	236	40.37219
260	71.32430	275	196.73046	293	73.17476
310	68.88505	326	78.72579	343	87.89364
356	50.3812	378	112.03283	DBT	135.204109
DIFENILO		CHEXBENZ			

Total: 976.29                      Total MOLE -Flow                      LBMOL/HR

Description: corriente 7 (alimentación de hidrógeno)                      Units: ENG

Substream MIXED                      Stream Class CONVEN  
 Enter two: Temp 130.3                      C Pres 94.1                      KG/SQCM                      Vfrac

...Enter stream composition and  
 flow.....

Composition Basis		MOLE-FLOW	KMOL/HR	Solvent	
Comp ID	Value	Comp ID	Value	Comp ID	Value
H2O		HIDROGEO	2202.9943	H2S	
METANO	178.3629	ETANO	148.3703	PROPANO	88.6506
IBUTANO	15.6598	BUTANO	14.3327	IPENTANO	3.9813
PENTANO	1.8579	130		164	
188		211		236	
260		275		293	
310		326		343	
356		378		DBT	
DIFENILO		CHEXBENZ			

Total: 2654.2                      Total MOLE -Flow 2654.2                      KMOL/HR

Para llevar a cabo la simulación se incluyeron las especificaciones de los módulos que forman parte del diagrama de flujo de proceso, a continuación se incluye cada uno de los módulos en cuestión con sus especificaciones.

3. Se utilizan módulos de intercambio de calor para representar el comportamiento de los equipos CC1 a CC6.

En el equipo CC1 se especifica la presión y temperatura de salida de la corriente de alimentación de diesel.

Run ID: IMPOR Item: CC1 Screen: Heatx.Main  
 Description: intercambiador carga de diesel/diesel producto  
 Units: METCKGCM

...Enter two of the following; use Help for allowable combinations.....

Temp 113                      C Pres 2.9                      KG/SQCM

En el equipo CC2 se especifican un acercamiento de 60°C en el efluente de la corriente fría, las caídas de presión de las dos corrientes y el coeficiente global de transferencia de calor:

Run ID: IMPOR Item: CC2 Screen: Heatx.Main  
Description: intercambiador carga/efluente del reactor Units: ENG

Enter mode of calculations.....

Mode SHORTCUT

...Enter exchanger specifications.....

Spec-Type DELT-COLD Spec-Value 60 C

U-Option CONSTANT Flow-Direction COUNTERCURRENT

...Enter parameters for P-Spec.....

	Hot-Side			Cold-Side	
DP-Option	CONSTANT	.	DP-Option	CONSTANT	
Pressure	-1.1	KG/SQCM	.	Pressure -4.4	KG/SQCM

...Enter user supplied heat transfer coefficient.....

U 50 BTU/HR-SQFT-R Scale

En el equipo CC3 se especifica la presión y temperatura de salida de la corriente que contiene los productos de la reacción.

Run ID: IMPOR Item: CC3 Screen: Heater.Main  
Description: enfriador del elfluente del reactor Units: METCKGCM

...Enter two of the following; use Help for allowable combinations.....

Temp 232.5 C Pres 75.2 KG/SQCM

En el equipo CC4 se especifica la presión y temperatura de salida de la corriente de recirculación de hidrógeno.

Run ID: IMPOR Item: CC4 Screen: Heater.Main  
Description: primer calentador de la corriente de recirculación de hidrógeno  
Units: METCKGCM

...Enter two of the following; use Help for allowable combinations.....

Temp 185 C Pres 91.8 KG/SQCM

En el equipo CC5 se especifica también la presión y temperatura de salida de la corriente de recirculación de hidrógeno.

Run ID: IMPOR Item: CC5 Screen: Heater.Main  
Description: segundo calentador de la corriente de recirculación de hidrógeno  
Units: METCKGCM

...Enter two of the following; use Help for allowable combinations.....

Temp 305 C Pres 89.7 KG/SQCM

En el equipo CC6 se especifican la presión y temperatura de la alimentación a la torre T1.

Run ID: IMPOR Item: CC6 Screen: Heater.Main  
Description: calentador de la corriente de alimentación a la torre T1  
Units: METCKGCM

...Enter two of the following; use Help for allowable combinations.....

Temp 322 C Pres 14 KG/SQCM

4. Los enfriadores con aire EA1 y EA2 se especifican a continuación:

En el equipo EA1 se especifican la temperatura y presión de la corriente que formará la recirculación de hidrógeno.

Run ID: IMPOR Item: EA1 Screen: Heater.Main  
Description: enfriador de la corriente de recirculación de hidrógeno  
Units: METCKGCM

...Enter two of the following; use Help for allowable combinations.....

Temp 57 C Pres 71 KG/SQCM

En el equipo EA2 se especifican la temperatura y presión del gas efluente de F3.

Run ID: IMPOR Item: EA2 Screen: Heater.Main  
Description: enfriador del gas efluente de F3 Units: METCKGCM

...Enter two of the following; use Help for allowable combinations.....

Temp 55 C Pres 11.4 KG/SQCM

5. El horno H1 se especifica a continuación:

El módulo H1, el horno, se especifica con la temperatura y la presión de salida de la corriente de alimentación al reactor RT1.

Run ID: IMPOR Item: H1 Screen: Heater.Main  
Description: horno de la corriente de alimentación al reactor  
Units: ENG  
Enter two of the following; use Help for allowable combinations.....

Temp 380 C Pres 82 KG/SQCM

Nota.- la temperatura de salida del horno se modifica en la simulación para cumplir con la especificación de entrada al reactor (360°C).

6. La bomba B1 se especifica a continuación:

La bomba B1 se especifica con la presión de salida de la corriente de alimentación de diésel.

Run ID: IMPOR Item: B1 Screen: Pump.Main  
Description: Bomba de la corriente de alimentación Units: METCKGCM  
...Enter one of the following parameters.....

Pres 94.9 KG/SQCM Delp KG/SQCM

7. El compresor CM1 se especifica a continuación.

El módulo CM1 se especifica con la presión de salida del compresor de hidrógeno y la eficiencia adiabática.

Run ID: IMPOR Item: CM1 Screen: Compr.Main  
Description: compresor de la recirculación de hidrógeno Units: ENG  
...Enter compressor type and specifications.....

Type ISENTROPIC Pres 94.1 KG/SQCM Delp  
PSI

Pratio Power HP Temp  
F

...Optional.....  
..

Peff Seff 0.72 Meff 1



8. Los tanques de separación F1, F2, F3, y F4 se especifican a continuación:

El tanque F1 se especifica con la presión y temperatura de la separación.

Run ID: IMPOR Item: F1 Screen: Flash2.Main  
Description: Tanque separador Units: ENG

...Enter two; the combination Vfrac and Duty not allowed.....

Temp	232.5	C	Pres	75.2	KG/SQCM
------	-------	---	------	------	---------

El tanque F2 se especifica con la presión y temperatura de la separación.

Run ID: IMPOR Item: F2 Screen: Flash2.Main  
Description: METCKGCM

Units:

...Enter two; the combination Vfrac and Duty not allowed.....

Temp	57	C	Pres	71	KG/SQCM
------	----	---	------	----	---------

El tanque F3 se especifica para un cálculo de expansión "flash" adiabático definiendo presión de salida y calor cero.

Run ID: IMPOR Item: F3 Screen: Flash2.Main  
Description: METCKGCM

Units:

...Enter two; the combination Vfrac and Duty not allowed.....

Temp		C	Pres	19	KG/SQCM
Vfrac			Duty	0	MMKCAL/HR

El tanque F4 se especifica para un cálculo de expansión "flash" adiabático definiendo presión de salida y calor cero.

Run ID: IMPOR Item: F4 Screen: Flash2.Main  
Description: METCKGCM

Units:

...Enter two; the combination Vfrac and Duty not allowed.....

Temp		C	Pres	11.4	KG/SQCM
Vfrac			Duty	0	MMKCAL/HR

9. La torre T1 se especifica a continuación:

El módulo T1, la torre de agotamiento fue especificada con el número de etapas, la fracción molar de vapor en el destilado, la indicación del componente clave ligero y la recuperación de este componente (moles del componente clave ligero en el destilado/moles del componente clave ligero en la alimentación), la indicación del componente clave pesado y la recuperación de este componente (moles del componente clave pesado en el destilado/moles del componente clave pesado en la alimentación), la presión del condensador y la presión del rehervidor.

```
Run ID: IMPOR Item: T1 Screen: Dstwu.Main
Description:
METCKGCM
...Specify required parameters; choose either Nstage or
RR.....

      Nstage   20          RR          RDV   0.75
      Lightkey 164        Recovl   .98          Ptop   3.1          KG/SQCM
      Heavykey 188        Recovh   .02          Pbot   3.5          KG/SQCM
```

10. El reactor RT1 se especifica a continuación:

El reactor, módulo RT1, fue especificado con la longitud y diámetro del reactor, la presión de salida y una subrutina programada en Fortran.

```
Run ID: IMPOR Item: RT1 Screen: Ryield.Main
Description:
METCKGCM
...Specify component
yield.....

      Comp ID  Substream Basis Yield          Comp ID  Substream Basis Yield
...Enter two; Vfrac with Duty not
allowed.....
      Temp          C      Pres   77.3          KG/SQCM
      Vfrac          Duty   0          MMKCAL/HR

...Specify yield subroutine name and
parameters.....

      Subroutine Name USRYLD

      Nint   1          Nreal  4          Niwork  1          Nwork  1
      Real   9.286        4.572          0          0
```

La primera variable real es la longitud y la segunda el diámetro del lecho catalítico.

La subrutina RYIELD del módulo RT1 fue incluida en el capítulo VII.

11. Los módulos que representan a la unión de corrientes, M1, M2, M3, M4, M5, son especificados a continuación:

El módulo M1 que representa la mezcla de la corriente de hidrógeno fresco e hidrógeno de recirculación es especificado a con la presión de salida de la corriente de recirculación de hidrógeno.

Run ID: IMPOR Item: M1 Screen: Mixer.Main  
Description: Mezcla de las corrientes de hidrógeno  
Units: METCKGCM  
...Optional flash  
specifications.....

Pres 93.9 KG/SQCM

El módulo M2 que representa la mezcla de la corriente de diesel de carga y la corriente de hidrógeno es especificado con la presión de salida de la corriente de alimentación al horno.

Run ID: IMPOR Item: M2 Screen: Mixer.Main  
Description: Mezcla de las corrientes de alimentación del horno  
Units: METCKGCM  
...Optional flash  
specifications.....

Pres 89.5 KG/SQCM

El módulo M3 que representa la mezcla de corrientes, que alimentan a la Sección de Agotamiento se especifica con la presión de salida. (Nota: esta presión no se presenta en el diagrama.)

Run ID: IMPOR Item: M3 Screen: Mixer.Main  
Description: Mezcla de las corrientes de alimentación a la Sección de Agotamiento Units: METCKGCM  
...Optional flash  
specifications.....

Pres 70.5 KG/SQCM

En el módulo M4 que representa la mezcla de corrientes de alimentación al reactor no se especifica con la presión de salida, con lo que esta presión toma el valor menor entre las corrientes de alimentación.

Run ID: IMPOR Item: M4 Screen: Mixer.Main  
Description: Mezcla de las corrientes de alimentación al reactor  
Units: METCKGCM

En el módulo M5 que representa la mezcla de corrientes, de alimentación a la torre T1 no se especifica con la presión de salida, con lo que esta presión toma el valor menor entre las corrientes de alimentación.

Run ID: IMPOR Item: M5 Screen: Mixer.Main  
 Description: Mezclador de la corriente de alimentación al reactor.  
 Units: METCKGCM

12. Las separaciones de corrientes, son especificadas a continuación con la fracción o el flujo de algunas las dos corrientes de salida.

El módulo S1 se especifica con la fracción de la corriente de alimentación al reactor que no pasa por el horno.

Run ID: IMPOR Item: S1 Screen: Fsplit.Main  
 Description: Units:  
 ENG

...Enter a specification for all but one stream.....

Stream ID	Flow	Basis	Units	Frac
33		MOLE	LBMOL/HR	0.7604
32		MOLE	LBMOL/HR	

...Optional.....

El módulo S2 se especifica con el flujo molar de la corriente de alimentación al compresor CMI:

Run ID: IMPOR Item: S2 Screen: Fsplit.Main  
 Description: Separador de la corriente de entrada al compresor  
 Units: METCKGCM

...Enter a specification for all but one stream.....

Stream ID	Flow	Basis	Units	Keyno	Frac	Vol-Flow CUM/HR	R-Frac
18		MOLE	KMOL/HR				
17		MOLE	KMOL/HR			3500	

Este flujo se ajusta en al simulación para cumplir con la especificación de relación H<sub>2</sub>/hidrocarburos a la entrada del reactor.

**ESTA TESIS NO DEBE  
 SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Una segunda especificación de diseño DS-2 se introdujo para cumplir con la relación H<sub>2</sub>/HC que se tenía en el diseño original; para el ajuste se manipula la fracción del flujo total que sale del separador S2 para constituir la corriente 17. La condición de diseño fue 2677 ft<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> (100%) por barril de carga.

Esto se hace en dos pasos, primero se definen las variables H<sub>3</sub>O, HC1, y CH<sub>3</sub>O como el flujo de la corriente de recirculación de hidrógeno (30) expresado en ft<sup>3</sup>/h, el flujo de la alimentación de diesel (1) expresado en barriles /h y la concentración molar de hidrógeno en la corriente de recirculación, respectivamente.

Run ID: IMPOR Item: DS-2 Screen: Design-Spec.Define  
 Description: Especificación de diseño número 2  
 Units: METCKGCM

...Identify sampled block and stream  
 variables.....

Varname	H30	HC1	CH30
Vartype	STREAM-PROP	STREAM-PROP	MOLE-FRAC
Block			
Stream	30	1	30
Substream			MIXED
Component			HIDROGEO
Paramno			
Attribute			
Variable			
Sentence			
Prop-Set	CFTH	BPH	

En un segundo paso se fija la especificación, en términos de las variables definidas y se establece la variable independiente con la que se realiza el ajuste.

...Enter design-spec expressions.....Identify manipulated  
 variable.....

Spec	H30*CH30/HC1	.	Vartype	BLOCK-VAR
Target	2677.	.		
Tolerance	0.5	.	Block	S2
		.	Stream	
...Enter manipulated variable limits...		.	Substream	
Lower	500.	.	Component	
Upper	5000.	.	Paramno	
		.	Attribute	
...Optional label for the report.....		.	Variable	FLOW/FRAC
Line1	Line2	Line3	Line4	.
				Sentence
				FLOW/FRAC
				ID1
				1:7
				ID2
...Optional step-size parameters.....		.	ID3	
Step-Size		.	Element	
Max-Step-Size		.		

## RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN

En las tablas 22.a y 22.b se presentan los resultados de la simulación, con la especificación y datos referidos en el apartado anterior.

Tabla 22 a Resultados de la simulacion del diseno original

Data file created by ASPEN PLUS Ref 9 3-2 on 00 03 49 Fr Aug 21, 1998  
 Run ID IMPOR Item STREAM-SUM Screen Stream-Sum Main

Display	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
From	CC1	B1	CC2	CC2	H1	H1	RT1	RT1	CC2	CC3	F1	F1	CC7	F2	F2	-	
To	CC1	B1	CC2	-	H1	-	RT1	CC2	CC3	F1	CC7	-	F2	-	-	CM1	
Phase	LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID	MIXED	MIXED	MIXED	MIXED	MIXED	MIXED	VAPOR	LIQUID	MIXED	LIQUID	VAPOR	VAPOR	
Substream	MIXED																
Mass Flow	KG/HR																
H2O	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
HIDROGEO	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	10469.500000	10469.500000	13758.410000	12109.210000	12109.210000	12109.210000	12109.210000	11976.800000	132.413900	11976.800000	10.599820	11966.200000	9327.450000
H2S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	8809.221000	8809.221000	11584.980000	15137.640000	16137.640000	16137.640000	16137.640000	15299.220000	848.416300	15299.220000	426.830000	14862.390000	11584.980000
METANO	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	12984.710000	12984.710000	17076.150000	18650.980000	18650.980000	18650.980000	18650.980000	18311.490000	379.390400	18311.490000	75.400800	18236.090000	14214.730000
ETANO	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	15960.480000	15960.480000	20589.580000	22510.450000	22510.450000	22510.450000	22510.450000	21586.640000	923.810700	21586.640000	382.640700	21204.000000	16528.160000
PROPANO	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	12244.000000	12244.000000	15102.050000	17563.300000	17563.300000	17563.300000	17563.300000	16397.380000	1185.924000	16397.380000	755.111900	15642.270000	12192.890000
IBUTANO	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	3046.625000	3046.625000	4006.510000	4309.034000	4309.034000	4309.034000	4309.034000	4362.085000	446.948000	4362.085000	389.694200	3972.392000	3096.413000
BUTANO	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	2475.560000	2475.560000	3255.603000	3507.574000	3907.574000	3907.574000	3907.574000	3500.253000	407.321500	3500.253000	392.372800	3107.880000	2422.540000
IPENTANO	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	1075.582000	1075.582000	1414.456000	2150.290000	2150.290000	2150.290000	2150.290000	1837.429000	312.860700	1837.429000	391.286100	1446.143000	1127.244000
PENTANO	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	745.063000	745.063000	979.830400	1715.516000	1715.516000	1715.516000	1715.516000	1446.109000	269.507800	1446.109000	361.052600	1085.056000	845.732900
130	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	99.839330	99.839330	131.298400	1628.592000	1628.592000	1628.592000	1628.592000	927.684100	700.908100	927.684100	759.241100	168.442900	131.298400
164	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	20.773290	20.773290	27.318900	1527.622000	1527.622000	1527.622000	1527.622000	629.051300	898.570700	629.051300	594.003800	35.047460	27.318900
188	2419.303000	2419.303000	2419.303000	2419.303000	2437.054000	2437.054000	2442.648000	3248.427000	3248.427000	3248.427000	3248.427000	2626.865000	1191.612000	2626.865000	29.949370	23.345030	2419.303000
211	6873.896000	6873.896000	6873.896000	6873.896000	6885.501000	6885.501000	5889.158000	8043.673000	8043.673000	8043.673000	8043.673000	1880.013000	6163.661000	1880.013000	1860.432000	19.580510	15.262670
236	7076.195000	7076.195000	7076.195000	7076.195000	7079.246000	7079.246000	7080.207000	8102.859000	8102.859000	8102.859000	8102.859000	1296.080000	6806.778000	1296.080000	1290.934000	5.149364	0.411946
260	13829.210000	13829.210000	13829.210000	13829.210000	13830.010000	13830.010000	13330.250000	14241.230000	14241.230000	14241.230000	14241.230000	1268.998000	12972.240000	1268.998000	1267.651000	1.346799	1.049807
275	40441.090000	40441.090000	40441.090000	40441.090000	40442.540000	40442.540000	40442.990000	38450.810000	38450.810000	38450.810000	38450.810000	3069.555000	35382.250000	3069.555000	3066.118000	2.436933	1.899548
293	16069.910000	16069.910000	16069.910000	16069.910000	16070.090000	16070.090000	15070.150000	15578.670000	15578.670000	15578.670000	15578.670000	14719.930000	858.737100	14719.930000	858.432800	0.304264	0.237169
310	16043.810000	16043.810000	16043.810000	16043.810000	16043.870000	16043.870000	16043.880000	15232.940000	15232.940000	15232.940000	15232.940000	580.294900	14652.640000	580.294900	580.201300	0.093592	0.072954
326	19323.250000	19323.250000	19323.250000	19323.250000	19323.270000	19323.270000	19323.270000	17793.250000	17793.250000	17793.250000	17793.250000	467.220900	17326.030000	467.220900	467.186200	0.034629	0.026993
343	22747.400000	22747.400000	22747.400000	22747.400000	22747.410000	22747.410000	22747.410000	20346.010000	20346.010000	20346.010000	20346.010000	355.562000	19990.450000	355.562000	355.550600	0.011363	0.008858
356	13554.050000	13554.050000	13554.050000	13554.050000	13554.060000	13554.060000	13554.060000	12006.380000	12006.380000	12006.380000	12006.380000	151.138400	11854.240000	151.138400	151.135900	0.002471	0.001926
378	33388.020000	33388.020000	33388.020000	33388.020000	33388.020000	33388.020000	33388.020000	28111.030000	28111.030000	28111.030000	28111.030000	198.711800	27914.310000	198.711800	196.710900	8.961330E-04	6.985200E-04
DBT	24912.910000	24912.910000	24912.910000	24912.910000	24912.920000	24912.920000	24912.920000	299.506600	299.506600	299.506600	299.506600	11.711110	287.895500	11.711110	11.709050	0.002058	0.001904
DIFENILO	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.824347	0.824347	1.084096	3813.313000	3813.313000	3813.313000	3813.313000	527.278000	3286.034000	527.278000	525.887200	1.390789	1.084096
CHEXSENBZ	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	6.192232	6.192232	8.143454	17453.520000	17453.520000	17453.520000	17453.520000	2696.876000	14756.640000	2696.876000	2686.428000	10.447250	8.143454
Total Flow KMOL/HR	976.292100	976.292100	976.292100	976.292100	8167.856000	8167.856000	10433.900000	9973.752000	9973.752000	9973.752000	9973.752000	8897.830000	1075.921000	8897.830000	169.730800	8728.100000	6803.407000
Total Flow KG/HR	2.166790E+05	2.166790E+05	2.166790E+05	2.166790E+05	2.846520E+05	2.846520E+05	3.060710E+05	3.060710E+05	3.060710E+05	3.060710E+05	3.060710E+05	1.108450E+05	1.952260E+05	1.108450E+05	19048.220000	91796.660000	71553.950000
Total Flow CUM/HR	301.939600	313.286000	310.170600	356.628000	4400.459000	5804.031000	6968.284000	7156.933000	6082.275000	5534.238000	5210.431000	324.379200	3493.051000	28.498790	3464.552000	2700.560000	
Temperature C	38.000000	113.000000	116.077100	320.011500	306.091500	389.059400	370.011000	370.011000	285.225000	232.500000	232.549900	73.549900	57.000000	57.000000	57.000000	57.000000	57.000000
Pressure KG/SQCM	4.300000	2.900000	94.900000	90.500000	89.500000	82.000000	82.000000	77.300000	76.200000	75.200000	75.200000	75.200000	71.000000	71.000000	71.000000	71.000000	71.000000
Vapor Frac	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.877348	0.941461	0.951783	0.967350	0.968282	0.982113	1.000000	0.000000	0.980252	0.000000	0.000000	1.000000	1.000000
Liquid Frac	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	0.122652	0.058539	0.048217	0.032150	0.031318	0.017887	0.000000	1.000000	-0.019076	1.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Solid Frac	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Enthalpy KCAL/MOL	-8.425085	-1.131673	-0.260164	24.667290	0.688828	3.374275	1.823356	0.672540	-1.767512	-3.075685	-3.804687	2.954780	-6.795300	-16.757980	-5.821117	-5.821117	
Enthalpy KCAL/KG	-37.960950	-5.099887	-1.172222	111.143500	19.794020	96.821950	62.157940	21.915870	-57.659260	-100.257400	-305.411300	16.284260	-465.205100	-149.322500	-530.752100	-530.752100	
Enthalpy MMKAL/HR	-8.225461	-1.100504	-0.254000	24.082820	5.634495	27.506990	19.024990	6.707845	-17.825580	-30.686330	-33.853770	3.179156	-51.566340	-2.844370	-48.721970	-37.977960	
Entropy CAL/MOL-K	-33.608240	-12.635260	-12.161220	38.900020	-3.871864	0.620594	-1.955866	-3.424321	-7.455962	-9.890553	-11.299230	1.780727	-15.987970	-54.734960	-15.234480	-15.234480	
Entropy CAL/GM-K	-0.151429	-0.066931	-0.054795	0.175272	-0.111100	0.017820	-0.066777	-0.111586	-0.242950	-0.322298	-0.907021	0.009814	-1.283399	-0.487721	-1.448506	-1.448506	
Density MOL/CC	0.003233	0.003116	0.003148	0.002738	0.001856	0.001453	0.001491	0.001404	0.001540	0.001802	0.001708	0.003317	0.005956	0.002519	0.002519	0.002519	
Density GW/CC</																	

Tabla 22 b Resultados de la simulación del diseño original

18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
-	CM1	-	F3	F3	CC8	EA1	F4	F4	-	T1	T1	-	CC4	CC4	CC5	-	CC5
VAPOR	VAPOR	MIXED	LIQUID	VAPOR	MIXED	MIXED	LIQUID	VAPOR	MIXED	LIQUID	MIXED	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR
0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000
2638 747000	9327 450000	143 013800	18 813520	124 200200	18 813520	124 200200	0 039184	124 181100	18 852710	2 024200E-10	18 852710	4440 956000	13768 410000	13768 410000	10469 500000	3298 910000	10469 500000
3277 406000	11584 980000	1275 246000	598 842500	676 403900	598 842500	676 403900	9 289607	667 114300	608 132100	3 961000E-29	608 132100	0 000000	11584 980000	11584 980000	8809 221000	2775 762000	8809 221000
4021 365000	14214 730000	454 791200	106 051400	348 739900	106 051400	348 739900	0 592319	348 147600	106 643700	2 771540E-09	106 643700	2861 423000	17076 150000	17076 150000	12984 710000	4091 446000	12984 710000
4675 837000	16528 160000	1306 451000	526 092600	780 358800	526 092600	780 358800	6 661010	773 697800	532 753600	6 214700E-32	532 753600	4461 425000	20989 580000	20989 580000	15960 480000	5029 104000	15960 480000
3449 383000	12192 890000	1921 036000	1039 017000	882 018800	1039 017000	882 018800	22 030000	859 988800	1061 047000	5 388700E-27	1061 047000	3909 168000	16102 050000	16102 050000	12244 000000	3858 052000	12244 000000
875 979000	3096 413000	836 642200	532 474200	304 187900	532 474200	304 187900	15 825400	288 342500	548 299600	4 443300E-24	548 299600	910 197400	4006 610000	4006 610000	3046 626000	959 983800	3046 626000
685 339700	2422 540000	799 694300	536 232300	283 462000	536 232300	283 462000	18 641300	244 820700	554 873600	9 877800E-23	554 873600	833 062200	3255 603000	3255 603000	2475 560000	780 042400	2475 560000
318 898800	1127 244000	704 146800	530 348100	173 798700	530 348100	173 798700	24 948100	148 856000	555 296300	1 869200E-19	555 296300	287 250900	1414 495000	1414 495000	1075 582000	338 913000	1075 582000
239 273000	845 782800	630 580400	486 242200	144 318200	486 242200	144 318200	25 214250	119 304000	1 149200E-18	1 149200E-18	511 456400	134 047500	979 830400	979 830400	745 063000	234 767300	745 063000
37 144490	131 298400	1460 149000	1369 769000	90 379900	1369 769000	90 379900	70 250080	20 129830	1440 019000	1 358030E-04	1440 019000	0 000000	131 298400	131 298400	99 893930	13 459110	99 893930
7 728552	27 318900	1492 575000	1445 577000	46 997130	1445 577000	46 997130	44 109230	2 887895	1489 687000	29 793730	1459 893000	0 000000	27 318900	27 318900	20 773290	6 545609	20 773290
6 604339	23 345030	3818 478000	3741 394000	77 084080	3741 394000	77 084080	75 193960	1 860113	3816 588000	3740 256000	76 331760	0 000000	23 345030	23 345030	17 751560	5 593470	17 751560
4 317830	15 262670	8024 093000	7921 897000	102 195900	7921 897000	102 195900	101 233400	0 962567	8023 130000	8023 130000	0 000000	15 262670	15 262670	11 605740	3 656937	11 605740	
1 134985	4 011946	8097 712000	8036 214000	61 497400	8036 214000	61 497400	81 299800	0 197600	8097 514000	8097 514000	0 000000	4 011946	4 011946	3 050884	0 981262	3 050684	
0 296992	1 049807	14239 890000	14187 470000	52 415480	14187 470000	52 415480	0 039599	0 039599	14239 850000	14239 850000	0 000000	1 049807	1 049807	0 798274	0 291534	0 798274	
0 537385	1 899548	38448 380000	38325 400000	122 973400	38325 400000	122 973400	0 066098	38448 310000	38448 310000	38448 310000	0 000000	1 899548	1 899548	1 444417	0 455132	1 444417	
0 067095	0 237169	15578 360000	15546 140000	32 227370	15546 140000	32 227370	0 007092	15578 360000	15578 360000	15578 360000	0 000000	0 237169	0 237169	0 180343	0 056826	0 180343	
0 020639	0 072954	15232 840000	15212 250000	20 589800	15212 250000	20 589800	20 587900	0 001899	15232 840000	15232 840000	0 000000	0 072954	0 072954	0 055474	0 017480	0 055474	
0 007636	0 026993	17793 220000	17777 440000	15 773770	17777 440000	15 773770	15 773150	6 173780E-04	17793 220000	17793 220000	0 000000	0 026993	0 026993	0 020525	0 006467	0 020525	
0 002506	0 008858	20346 200000	20334 570000	11 424370	20334 570000	11 424370	11 424200	1 769900E-04	20346 000000	20346 000000	0 000000	0 008858	0 008858	0 006735	0 002122	0 006735	
5 448940E-04	0 001926	12005 380000	12000 700000	4 679938	12000 700000	4 679938	4 679904	3 468850E-05	12005 380000	12005 380000	0 000000	0 001926	0 001926	0 001465	4 614920E-04	0 001465	
1 976120E-04	6 985200E-04	28111 030000	28105 370000	5 653447	28105 370000	5 653447	1 001230E-05	28111 030000	28111 030000	28111 030000	0 000000	6 985200E-04	6 985200E-04	5 311550E-04	1 673660E-04	5 311550E-04	
4 538170E-04	0 001604	299 606000	299 165800	0 438752	299 165800	0 438752	0 438700	5 155670E-05	299 604500	299 604500	0 000000	0 001604	0 001604	0 001220	3 843550E-04	0 001220	
0 306692	1 084096	3811 922000	3787 219000	24 702430	3787 219000	24 702430	24 646980	0 055455	3811 866000	3811 866000	0 000000	1 084096	1 084096	0 824347	0 259750	0 824347	
2 303793	8 143454	17443 070000	17314 110000	128 960300	17314 110000	128 960300	128 960300	0 423838	17442 640000	17442 640000	0 000000	8 143454	8 143454	6 192282	1 951172	6 192282	
1524 693000	6803 407000	1245 652000	1077 197000	168 455400	1245 652000	1077 197000	7 206869	161 248400	1084 404000	946 996500	137 407100	2854 200000	9457 607000	9457 607000	7191 564000	2266 043000	7191 564000
20242 700000	71553 950000	2 142740E+05	2 097790E+05	4495 462000	2 097790E+05	4495 462000	894 571800	3600 890000	2 106730E+05	2 032000E+05	7473 599000	17837 530000	89391 480000	89391 480000	67973 280000	21418 200000	67973 280000
763 991800	2260 363000	363 026300	341 897800	366 728300	363 026300	341 897800	1 295194	383 489900	701 670400	380 534800	900 903200	1006 442000	3271 499000	3271 499000	3153 662000	993 710400	3153 662000
57 000000	87 686810	218 280500	219 089100	322 000000	218 280500	219 089100	55 000010	55 000010	320 295500	337 968400	54 033240	130 300000	98 639920	185 000000	185 000000	185 000000	305 000000
71 000000	94 100900	70 500000	19 000000	19 000000	19 000000	14 000000	11 400000	11 400000	11 400000	11 400000	3 500000	3 100000	94 100000	93 900000	91 800000	91 800000	89 700000
1 000000	1 000000	0 012779	0 000000	0 048146	1 000000	0 957217	0 000000	0 000000	0 071557	0 000000	0 749999	1 000000	1 000000	1 000000	1 000000	1 000000	1 000000
0 000000	0 000000	0 987221	1 000000	0 000000	0 000000	0 951854	0 042783	1 000000	0 928443	1 000000	0 250001	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000
0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000	0 000000
-5 82117	-5 313371	0 268760	1 704457	-8 911882	14 361480	-11 775180	-11 539130	-14 152680	19 760310	-18 237120	-2 722761	-4 586338	-3 766869	-3 766869	-2 565236	-2 565236	-2 565236
-530 752100	-505 199600	1 562397	8 752245	-333 948900	73 745010	-441 243600	-137 413300	-516 724300	72 848380	92 091360	-335 301600	-405 143000	-485 233900	-398 534200	-398 534200	-271 401700	-398 534200
-10 744010	-36 143550	0 334786	1 836062	-1 501276	15 470360	-1 983622	-0 122938	-1 860694	15 347430	18 713210	-2 505945	-7 226855	-43 376400	-35 626800	-27 090070	-8 536080	-18 448330
-15 234480	-15 023610	-5 139647	-1 909765	-19 197410	21 459960	-25 226160	-58 291610	-23 748310	21 064980	30 071260	-42 051060	-12 239130	-14 188520	-12 161660	-12 161660	-9 787296	-12 161660
-1 448506	-1 428457	-0 029879	-0 009807	-0 719372	0 110195	-0 945283	-0 469617	-1 063453	0 108428	0 140145	-0 773137	-1 821165	-1 501144	-1 286702	-1 286702	-1 035495	-1 286702
-0 00519	0 003010	0 003431	0 003151	4 593470E-04	0 001926	4 377950E-04	0 001545	4 204810E-04	0 001545	0 002489	1 525200E-04	0 002637	0 002891	0 002280	0 002280	0 001767	0 002280
0 026496	0 031656	0 580244	0 613572	0 012258	0 374985	0 011883	0 690685	0 009390	0 300246	0 533985	0 008296	0 017723	0 027324	0 021554	0 021554	0 016702	0 021554
10 517370	10 517370	172 017800	194 745100	26 686360	194 745100	26 686360	124 125900	22 331320	194 275800	214 572900	54 390200	6 720492	9 451808	9 451808	9 451808	9 451808	9 451808
706 735700	24																



La simulación representa satisfactoriamente el diseño industrial particularmente el Diesel producto 256.6 ppm, inferior a la especificación deseada, lo cual no es sorprendente pues los diseños industriales se conducen con márgenes suficientes para asegurar un comportamiento satisfactorio. Resulta además interesante que el comportamiento real de la planta operando permite obtener un producto 300 ppm, de donde puede concluirse que el modelo cinético desarrollado, el modelo del reactor y los modelos termodinámicos seleccionados representan satisfactoriamente el comportamiento industrial.

El ejercicio de simulación se extendió a determinar el espacio velocidad que debió haberse utilizado en el diseño original para cumplir con la especificación de 500 ppm de azufre en el producto, manteniendo el resto de las condiciones de diseño seleccionadas. Para este propósito, se incorpora como especificación de diseño, DS-3, el contenido de azufre expresado como concentración de dibenzotiofeno (equivalente a una fracción masa de 0.002873), ajustando la longitud del reactor.

Los datos necesarios para la especificación de diseño número 3 se presentan a continuación:

La especificación de diseño número 3 se incluye la fracción de DBT en la corriente 28 y la variable de manipulación es la longitud del reactor.

```
Run ID: MCA Item: DS-3 Screen: Design-Spec.Define
Description: Especificación de diseño número 3
Units: METCKGCM
...Identify sampled block and stream
variables.....

  Varname   DBT28
  Vartype   MASS-FRAC
  Block
  Stream    28
  Substream MIXED
  Component DBT
...Enter design-spec expressions.....Identify manipulated
variable.....

  Spec      DBT28      .      Vartype      BLOCK-VAR
  Target    .002873    .
  Tolerance .00001     .      Block       RT1
  .          .          .      Stream
...Enter manipulated variable limits...  Substream
  Lower 1     .      Component
  Upper 10   .      Paramno
  .          .      Attribute
...Optional label for the report.....  Variable     REAL-VAR
  Line1   Line2   Line3   Line4   .      Sentence    REAL
  .          .          .          .      ID1
  .          .          .          .      ID2
...Optional step-size parameters.....  ID3
  Step-Size .          Element    1
  Max-Step-Size .
```

La variable real 1 del módulo RT1 corresponde a la longitud del reactor.

## X OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO.

En el presente trabajo la optimización se basó en una función objetivo de tipo económico. Se trata de minimizar la función correspondiente al costo total anual, considerando exclusivamente aquellos elementos de costo que se verán afectados por cambios de las variables de decisión.

Costos = Depreciación + Costos de operación + Pérdida de diesel – Ganancia de gasolina.

Las variables de decisión, que se incorporan una a una para analizar su efecto en la reducción de la función objetivo, son las siguientes:

- Acercamiento de la corriente fría en el intercambiador carga/efluente del reactor.
- Temperatura del horno.
- Espacio velocidad.
- Relación hidrógeno/hidrocarburos
- Reposición de hidrógeno fresco.

La depreciación requiere de un estimado de los costos de inversión de los equipos cuyas dimensiones se pueden ver afectadas por las variables de decisión.

Las expresiones utilizadas para calcular estos costos son las siguientes:

Costo del catalizador (US\$) = masa del catalizador(kg)\*2.204(lb/kg)\*4(US\$/lb)

Costo del recipiente del reactor =  $360300*(X/10.5)^{0.65}$  (US\$)

En donde X es un factor del volumen:  $X^3 = 4*V/\pi/4.82$ , y V se calcula con la masa de catalizador y su densidad.

Costo del reactor = costo del recipiente + costo del catalizador.

Costo del horno =  $492000*(\text{calor del horno}/30)^{0.85}$

(Se toma como referencia el costo de 492,000 US\$ de un horno de 30 MM BTU/h)

Costo del cambiador de calor carga/efluente del reactor =  $203700*(\text{área}/8000)^{0.65}$

(Se toma como referencia el costo de 203,700US\$ de un equipo de 8000ft<sup>2</sup>)

Costo del compresor =  $1166028*(\text{energía del compresor}/900)^{0.69}$

(Se toma como referencia el costo de 1,116,028 US\$ de un equipo de 900 HP)

Los exponentes corresponden a los valores particulares aplicables a cada tipo de equipo para la expresión genérica  $\text{Costo}_y = \text{Costo}_x(\text{Capac.}_y/\text{Capac.}_x)^n$

Depreciación =  $((\text{costo reactor} + \text{costo horno} + \text{costo compresor} + \text{costo cambiador de calor}) * 2.5) / 5$

El factor 2.5 es la relación del costo construido al costo directo del equipo y el factor 5 es para considerar depreciación lineal a cinco años.

Costos de operación (US\$/año) = [combustible horno (US\$/h) + energía compresor (US\$/h) + hidrógeno de reposición (US\$/h)] \* 8000 (h/año)

Donde:

Combustible del horno (US\$/h) = [carga térmica del horno (MMBtu/h) / 0.9 \* 2.4 (US\$/MM Btu)]  
Siendo 90% la eficiencia del horno.

Energía del compresor (US\$/h) = [Energía del compresor (Watts)\*kw/1000 Watts \* 50 (US\$/kw-h)]

Hidrógeno de reposición (US\$/h) = [Cantidad de hidrógeno (kg/h)\* 0.588 (US\$/kg)]

Se consideran también los costos asociados al diesel que desaparece por las reacciones de hidrodescomposición, y la gasolina que se genera en estas reacciones.

Pérdida de diesel (US\$/año) = [Entrada de diesel (B/h) - Salida de diesel (B/h)]\* 8000(h/año)\*22(US\$/B)

Ganancia de gasolina (US\$/año) = Producción de gasolina (US\$/año)\* 8000 h/año\* 30 (US\$/B)

El modelo de optimización está incorporado en el simulador ASPEN y se basa en describir la minimización o maximización de alguna función objetivo  $f(x)$  o  $q(x)$ , sujeta a restricciones de igualdad que corresponden a los propios modelos de la simulación y las especificaciones del usuario, y a restricciones de desigualdad que también especifica el propio usuario.

La optimización puede describirse en términos de:

$$\begin{array}{ll} \text{Min } f(x) & \text{Max } q(x) \\ h(x) = 0 & \text{ó} & h(x) = 0 \\ g(x) \leq 0 & & w(x) \geq 0 \end{array}$$

en donde  $x$  es un vector de  $n$  variables continuas,  $f(x)$  y  $q(x)$  son las funciones objetivo escalares,  $h(x)$  es un vector de restricciones de igualdad y  $g(x)$  y  $w(x)$  son vectores de restricciones de desigualdad. Dependiendo de las propiedades de las funciones  $f$ ,  $g$ , y  $h$  podrán existir, o no, óptimos locales y un óptimo global.

El óptimo global debe reunir las siguientes condiciones suficientes: cumplir con las propiedades del óptimo local, las funciones  $f(x)$  y  $g(x)$  son convexas y las funciones  $h(x)$  son lineales, mientras que un óptimo local que satisfaga las condiciones de  $f(x^*) \leq f(x)$  para todo valor de  $x$  que cumpla con las restricciones en alguna vecindad de  $x^*$  existirá, siempre y cuando la región factible no sea vacía y la función  $f$  esté acotada inferiormente en dicha región.

## 1. Para optimizar sin restricciones

$$\text{Min } f(x) \quad x \in \mathbb{R}^n$$

Las condiciones necesarias para un mínimo local  $x^*$ , están dadas por:

$$\nabla f(x^*) = 0$$

$$\nabla^2 f(x) = H(x) > 0$$

$H$ , la matriz Hessiana debe ser positiva definida.

El problema de optimización se convierte en otro de solución de un sistema de  $n$  ecuaciones, normalmente no lineales.

## 2. Para optimizar con restricciones de igualdad.

Min  $f(x)$  que estará sujeto a:  $h(x) = 0$ ,  $x \in \mathbb{R}^n$

Las condiciones de optimalidad están relacionadas con la función Lagrangiana:

$$L(x, \lambda) = f(x) + \sum_{j=1}^m \lambda_j h_j(x)$$

donde  $\lambda_j$  son los multiplicadores de Lagrange.

La condiciones necesarias y suficientes son:

$$\nabla L(x, \lambda) = \nabla f(x) + \sum_{j=1}^m \lambda_j \nabla h_j(x) = 0 \quad i=1, n$$

$$\nabla L / \nabla \lambda_j = h_j(x) = 0 \quad j=1, m$$

$$\det J(x, \lambda) \neq 0$$

El problema vuelve a convertirse en otro de solución de  $n+m$  ecuaciones, también normalmente no lineales.

## 3. Por último un problema con restricciones de igualdad y desigualdad.

Min  $f(x)$  que estará sujeto a:  $h(x) = 0$  y  $g(x) \leq 0$ ,  $x \in \mathbb{R}^n$

En donde las condiciones de optimalidad están dadas por las condiciones de Karush-Kuhn-Tucker.

$$\nabla L(x, \lambda_j, \mu_j) = \nabla f(x) + \sum_{j=1}^m \lambda_j \nabla h_j(x) + \sum_{j=1}^l \mu_j \nabla g_j(x) = 0 \quad (a)$$

$$h_j(x) = 0 \quad j=1, m \quad (b)$$

$$\mu_j g_j(x) = 0 \quad j=1, l \quad (c)$$

$$g_j(x) \leq 0 \quad j=1, l \quad (d)$$

$$\mu_j(x) \geq 0 \quad j = 1, \dots, l \text{ (c)}$$

$j \in J_\Lambda$  (índice de restricciones de desigualdad activos)

$$\det [J(x, \lambda_j, \mu_j)] \neq 0$$

donde  $\mu_j = -(\nabla f / \nabla g_i)_{\nabla g_i=0, i \neq j}$  son los multiplicadores de Kuhn –Tucker.

El conjunto de estas ecuaciones debe resolverse de manera iterativa. Los pasos a seguir son los siguientes:

- i) Presuponer que las restricciones de desigualdad son no activas. Fijar el conjunto de índices de desigualdad activos  $J_\Lambda = \emptyset$  y los multiplicadores  $\mu_j = 0 \quad j = 1, \dots, l$
- ii) Resolver las  $(n+m+l)$  ecuaciones (a) m (b), y (c) para  $x, \lambda,$  y  $\mu$  (en la primera iteración  $\mu_j = 0 \quad j = 1, \dots, l$ ).
- iii) Si se cumplen las restricciones d y e, la solución ha sido encontrada, si no, se pasa al cuarto paso.
- iv) Si uno o más de los multiplicadores  $\mu$  son negativos, se elimina del conjunto  $J_\Lambda$  la desigualdad que corresponda el multiplicador negativo mayor, además, se incluye en  $J_\Lambda$  las desigualdades  $g_j(x) \leq 0$  que se hayan violado y se regresa al segundo paso.

## INTRODUCCIÓN DE LA FUNCIÓN OBJETIVO PARA LA OPTIMIZACIÓN EN EL SIMULADO ASPEN.

A continuación se presentan los ejercicios de optimización que se realizaron. Para este propósito se construye en fortran la función objetivo COSTOS, que requiere de una predefinición de las variables que utilizará de la simulación, como se muestra a continuación:

Run ID: Item: OCOSTOS Screen: Optimization.Define  
 Description:  
 METCKGCM

Units:

..Identify sampled block and stream  
 variables.....

Varname	COSTOS	REACL	QH	WATT	QCC
Vartype	PARAMETER	BLOCK-VAR	BLOCK-VAR	BLOCK-VAR	BLOCK-VAR
Block		RT1	H1	CM1	CC2
Stream					
Substream					
Component					
Paramno	1				
Attribute					
Variable		REAL-VAR	QCALC	BRAKE-POWER	QCALC
Sentence		REAL	PARAM	RESULTS	RESULTS
Prop-Set					
ID1					
ID2					

ID3  
 Element 1  
 Description: Units:  
 METCKGCM  
 ..Identify sampled block and stream  
 variables.....

Varname	ACC	HIDR	RH2HC	H30	HC1
Vartype	BLOCK-VAR	MASS-FLOW	PARAMETER	STREAM-PROP	STREAM-PROP
Block	CC2				
Stream		7		30	1
Substream		MIXED			
Component		HIDROGEO			
Paramno			2		
Attribute					
Variable	AREA-CALC				
Sentence	RESULTS				
Prop-Set				CFTH	BPH
ID1					
ID2					
ID3					
Element					

Description: Units:  
 METCKGCM  
 ..Identify sampled block and stream  
 variables.....

Varname	T8	SV	DIESEL	CH30	CDBT
Vartype	STREAM VAR	BLOCK-VAR	STREAM-PROP	MOLE-FRAC	MASS-FRAC
Block		RT1			
Stream	8		28	30	28
Substream	MIXED			MIXED	MIXED
Component				HIDROGEO	DBT
Paramno					
Attribute					
Variable	TEMP	REAL-VAR			
Sentence		REAL			
Prop-Set			BPH		
ID1					
ID2					
ID3					
Element		4			

Description: Units:  
 METCKGCM  
 ..Identify sampled block and stream  
 variables.....

Varname	REACD	GAS
Vartype	BLOCK-VAR	STREAM-PROP
Block	RT1	29
Stream		
Substream		
Component		
Paramno		

Attribute  
Variable REAL-VAR  
Sentence REAL  
Prop-Set

BPH

Run ID: Item: OCOSTOS Screen: Optimization.FORTRAN  
Description:  
METCKGCM

Units:

..Enter executable FORTRAN  
statements.....

.....\*.....1.....\*.....2.....\*.....3.....\*.....4.....\*.....5.....\*.....6.....\*.....7..

```
VOL=REACD**2*.785*REACL
CATMAS=VOL*550.
COSCAT=2.204*CATMAS*4.
X=((VOL/4.82/.785)**.3333)/.304
RECIP=360300.*(X/10.5)**.65
CSREAC=COSCAT+RECIP
QHOR=QH/.252
QBTU=QCC/.252
HP=WATT*1.36
ACF=ACC/(.3048)**2
CSHOR=492000.*(QHOR/30.)**.85
CSCOMP=1166028.*(HP/900.)**0.69
CSCC=202700.*(ACF/8000.)**.65
DEPRC=(CSREAC+CSHOR+CSCOMP+CSCC)*2.5/5.
CSOPE=(QHOR/0.9*2.4+WATT/1000.*50+HIDR*.588)*8000.
PERD=(HCl-DIESEL)*8000.*22.
GAN=GAS*8000*30
COSTOS=DEPRC+CSOPE+PERD-GAN
RH2HC=H30*CH30/HCl
OPEN(UNIT=10,FILE='RESJ.TXT')
WRITE(10,*)'REL. H2/HCl',RH2HC
WRITE(10,*)'TEMPERATURA DEL REACTOR',T8
WRITE(10,*)'ESPACIO VELOCIDAD',SV
WRITE(10,*)'MASA DE CATALIZADOR=',CATMAS,' KG'
WRITE(10,*)'DIAMETRO DEL REACTOR=',X,' FT'
WRITE(10,*)'CARGA TERMICA DEL HORNO=',QHOR,' MM BTU/H'
WRITE(10,*)'CARGA TERMICA DEL CAMB. DE CALOR=',QBTU,' MM
BTU/H'
WRITE(10,*)'AREA DEL CAMBIADOR DE CALOR=',ACF,' FT2'
WRITE(10,*)'HP DEL COMPRESOR=',HP
WRITE(10,*)'COSTO CATALIZADOR=',COSCAT,' US$'
WRITE(10,*)'COSTO RECIPIENTE=',RECIP,' US$'
WRITE(10,*)'COSTO HORNO=',CSHOR,' US$'
WRITE(10,*)'COSTO COMPRESOR=',CSCOMP,' US$'
WRITE(10,*)'COSTO CAMBIADOR DE CALOR=',CSCC,' US$'
WRITE(10,*)'COSTO ENERGIA HORNO=',QHOR*2.4*8000,' US$/A'
WRITE(10,*)'COS. ENERGIA COMPRESOR=',WATT/1000*50*8000,'
US$/D'
WRITE(10,*)'COSTO DE HIDROGENO=',HIDR*.588*8000.
WRITE(10,*)'COSTOS DE OPERACION=',CSOPE,' US$/A'
WRITE(10,*)'DEPRECIACION=',DEPRC,' US$/A'
WRITE(10,*)'PERDIDA DE DIESEL=',PERD,' US$/A'
WRITE(10,*)'GANANCIA DE GASOLINA=',GAN,' US$/A'
WRITE(10,*)'FUNCION OBJETIVO (COSTOS)=',COSTOS,' US$/A'
CLOSE(UNIT=10)
```

Los datos para especificar la primera variable a optimizar se presentan a continuación:

La primera variable a optimizar es el acercamiento del cambiador de calor CC2.

```
Run ID:      Item: OCOSTOS Screen: Optimization.Vary
Description: Variable a optimizar No.1  Units: METCKGCM
..Identify decision variables.....Specify
limits.....
  Vartype      BLOCK-VAR      .      Lower limit 5
  Block        CC2           .      Upper limit 150
  Stream
  Substream    ....Optional
label.....
  Component
  Paramno      .      Line1   Line2   Line3
Line4
  Attribute
  Variable     DELT-COLD      .
  Sentence     PARAM        ....Optional step-size
parameters.....
```

Los datos para especificar la segunda variable a optimizar se presentan a continuación:

La variable presentada a continuación es la temperatura de salida del horno, módulo H1.

```
Run ID:      Item: OCOSTOS Screen: Optimization.Vary
Description: Variable a optimizar No.2  Units: METCKGCM
  Vartype      BLOCK-VAR      .      Lower limit 320
  Block        H1           .      Upper limit 500
  Stream
  Substream    ....Optional
label.....
  Component
  Paramno      .      Line1   Line2   Line3
Line4
  Attribute
  Variable     TEMP          .
  Sentence     PARAM        ....Optional step-size
parameters.....
  ID1
  ID2          .      Step-Size
  ID3
  Element      .      Max-Step-Size
  .
```

Los datos para especificar la tercera variable a optimizar se presentan a continuación:



La variable presentada a continuación es la longitud del reactor, módulo RT1.

```
Run ID: Item: OCOSTOS Screen: Optimization.Vary
Description: Variable a optimizar No.3 Units: METCKGCM
Vartype BLOCK-VAR . Lower limit 1
.
Block RT1 . Upper limit 50
Stream .
Substream ....Optional
label.....
Component .
Paramno . Line1 Line2 Line3
Line4
Attribute .
Variable REAL-VAR .
Sentence REAL ....Optional step-size
parameters.....
ID1 .
ID2 . Step-Size
ID3 .
Element 1 . Max-Step-Size
```

Los datos para especificar la cuarta variable a optimizar se presentan a continuación:

La variable presentada a continuación es el flujo de la corriente 17 que se alimenta al compresor.

```
Run ID: Item: OCOSTOS Screen: Optimization.Vary
Description: Variable a optimizar No.4 Units: METCKGCM
Vartype BLOCK-VAR . Lower limit 500
.
Block S2 . Upper limit 5000
Stream .
Substream ....Optional
label.....
Component .
Paramno . Line1 Line2 Line3
Line4
Attribute .
Variable FLOW/FRAC .
Sentence FLOW/FRAC ....Optional step-size
parameters.....
ID1 17 .
ID2 . Step-Size
ID3 .
Element . Max-Step-Size
.
.
```

Los datos para especificar la quinta variable a optimizar se presentan a continuación:

La variable presentada a continuación es el flujo molar de la corriente de alimentación de hidrógeno, la corriente 7.

```

Run ID: Item: OCOSTOS Screen: Optimization.Vary
Description: Variable a optimizar No.5 Units: METCKGCM
  Vartype      STREAM-VAR      .      Lower limit 850
  .
  Block       .      Upper limit 3000
  Stream      7      .
  Substream   MIXED      ....Optional
label.....
  Component   .
  Paramno    .      Line1      Line2      Line3
Line4
  Attribute   .
  Variable   MOLE-FLOW      .
  Sentence    ....Optional step-size
parameters.....
  ID1        .
  ID2        .      Step-Size
  ID3        .
  Element    .      Max-Step-Size

```

Las especificaciones de las restricciones para cumplir con el diseño se presentan a continuación:

La primera restricción se presenta a continuación:

La restricción número 1 es para asegurar un acercamiento de no menos de 5°C en el equipo CC2.

```

Run ID: Item: C-1 Screen: Constraint.Define
Description: Restricción número 1
Units: METCKGCM

..Identify sampled block and stream
variables.....

  Varname     T10           T3
  Vartype     STREAM-VAR  STREAM-VAR
  Block
  Stream      10           3
  Substream   MIXED       MIXED
  Component
  Paramno
  Attribute
  Variable    TEMP         TEMP

..Enter constraint
expressions.....

      Spec T10+5
GE     T3
Tolerance .01

```

La segunda restricción se presenta a continuación:

La restricción número 2 es para garantizar que la temperatura del reactor sea igual o mayor de 320°C.

```
Run ID: Item: C-2 Screen: Constraint.Define
Description: Restricción número 2 Units: METCKGCM
..Identify sampled block and stream
variables.....

Varname T8
Vartype STREAM-VAR
Block
Stream 8
Substream MIXED
Component
Paramno
Attribute
Variable TEMP
..Enter constraint
expressions.....

Spec T8

GE 320

Tolerance .1
```

La tercera y última restricción se presenta a continuación:

La restricción número 3 es para que se cumpla con la limitación de las 500 ppm en la corriente 28 (equivalente a una fracción masa de 0.00278 de dibenzotiofeno).

```
Run ID: Item: C-3 Screen: Constraint.Define
Description: Restricción número 3 Units: METCKGCM
..Identify sampled block and stream
variables.....

Varname DBT28
Vartype MASS-FRAC
Block
Stream 28
Substream MIXED
Component DBT
..Enter constraint
expressions.....

Spec DBT28

LE .00278

Tolerance .0001
```

A continuación presentamos la tabla de resultados de las diversas simulaciones:

Tabla 23 Resultados de las diversas simulaciones

	A	B	C	D	E	F	G	H
Temperatura del Reactor ( C )	370.0	370.0	370.0	369.1	363.1	381.8	379.6	369.9
Espacio Velocidad (1/h)	3.6	4.5	4.5	4.3	4.5	4.9	4.7	4.5
Relación H2/HC (ft3/b)	2677.0	2676.3	2677.1	2676.8	1953.6	1994.3	1914.9	2239.0
Consumo de Hidrógeno (Kg/h)	4440.9	4440.9	4440.9	4440.9	4440.9	2838.2	2912.13	2912.13
S en Diesel (ppm)	256.6	500.2	499.8	499.1	499.1	499.1	498.4	1004.5
Pérdida de Diesel (BPH)	63.8	52.9	52.9	36.6	39.6	51.9	52.7	51.9
Producción de gasolina (BPH)	30.3	25.7	25.7	25.8	26.6	33.1	32.2	26.2
Hidrógeno reaccionado (Kg/h)	1659.2	1566.7	1566.7	1569.5	1579.0	1730.3	1742.9	1597.5
Hidrógeno en purga (kg/h)	2638.7	2729.0	2728.9	2726.1	2716.3	985.0	1038.6	1183.3
Hidrógeno disuelto (Kg/h)	132.4	135.7	135.7	135.7	138.7	111.0	120.5	120.6
Concentración mol de H2 en reactor	0.6546	0.6640	0.6639	0.6633	0.6485	0.5473	0.5404	0.5878
Concentración mol de DBT en reactor	0.01296	0.01338	0.01338	0.01352	0.01844	0.01223	0.01244	0.01244
Concentración mol de H2S en reactor	0.03258	0.03166	0.03166	0.03149	0.02529	0.05901	0.05921	0.05555
Flujo a cambiador de calor (Kg/h)	216679	216679	216679	216679	216679	216679	216679	216679
Flujo a horno (Kg/h)	284653	280137	280139	279367	259439	310107	311671	300702
Carga Térmica del Horno	87.0	84.5	59.8	58.6	40.1	79.3	77.6	66.7
Carga Térmica del Cambiador de Calor	96.6	96.6	121.4	120.9	117.5	128.1	128.1	121.5
Carga térmica total (MM Btu/h)	183.6	181.1	181.1	179.4	157.6	207.3	205.7	188.2
Acercamiento ( C )	50.0	50.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	-
Área del Cambiador de Calor (ft2)	10976	11059	32971	33058	36987	31678	32184	32184
Flujo al compresor (Ft3/h)	14026	13301	13301	13078	7624	17552	17213	16898
HP del compresor	2892	2761	2762	2714	1575	3476	3381	3419
Masa de catalizador (Kg)	83806	67398	67324	68575	61314	69925	72559	72558
Costo Catalizador (US\$)	738831	594176	593524	604558	540540	616461	639683	639678
Costo Recipiente (US\$)	377344	359945	359860	361298	352642	362828	365746	365745
Costo Reactor (US\$)	1116175	954121	953384	965857	893182	979288	1005429	1005423
Costo Horno (US\$)	1216320	1186912	884065	868682	629950	1123655	1103575	970784
Costo Cambiador de Calor (US\$)	248962	250179	508900	509771	548374	495836	500965	500970
Camb de calor+horno (US\$)	1465282	1437091	1392965	1378453	1178324	1619491	1604540	1471754
Costo Compresor (US\$)	2609158	2527355	2527389	2497525	1715653	2962116	2906390	2928503
Inversión total (US\$)	5190614	4918567	4873738	4841835	3787158	5560895	5516359	5405680
Costo Energía Horno (US\$/año)	1670601	1623184	1147775	1124315	770383	1521895	1489950	1281347
Costo Energía Compresor (US\$/año)	850565	812191	812207	798335	463273	1022269	994515	1005500
Costo Energía Total (US\$/año)	2521166	2435375	1959982	1922650	1233655	2544164	2484465	2286847
Costo de Hidrógeno (US\$/año)	20890256	20890256	20890256	20890256	20890256	13351015	13698694	13698694
Costos de Operación	23597045	23505984	22977768	22937830	22209509	16064278	16348710	16127913
Depreciación	2595308	2459283	2436868	2420917	1893580	2780448	2758179	2702841
Pérdida de Diesel	11225296	9304166	9305542	6436359	6963904	9133224	9273000	9142400
Ganancia de gasolina (US\$/año)	5579879	4728418	4728921	4746181	4888960	6087279	5929002	4828772
Función Objetivo (costos)	31837769	30541016	29991258	27048925	26178034	21890672	22450888	23144383

## ANÁLISIS DE LOS RESULTADO DE OPTIMIZACIÓN

La primera columna de la tabla 23, referida como original, muestra los resultados de la simulación del diseño original del IMP. En la cual se incluyeron las especificaciones de diseño DS-1 y DS-2, la primera corresponde a cumplir con la temperatura de entrada al reactor del diseño y la variable manipulada es la temperatura de entrada al reactor; la segunda corresponde a cumplir con la relación hidrógeno/hidrocarburos de diseño, y la variable manipulada es la fracción de flujo que se recircula en el compresor. El costo total de este caso de referencia es de 31.838 MM US\$/año.

La columna B muestra el diseño original pero habiéndole agregado la especificación de diseño DS-3 para cumplir con la restricción de las 500 ppm en donde la variable manipulada es el espacio velocidad del reactor. El espacio velocidad pasa de 3.6 a 4.5 con una reducción de 16,408 kg de catalizador; además disminuye la pérdida de diesel y el consumo de hidrógeno, que se traduce en una reducción de los costos en 1.297 MM US\$/año.

La columna C nos muestra la corrida que contiene la primera variable de optimización, el acercamiento del módulo CC2, con un límite de 5°C. Se mantienen las tres especificaciones de diseño anteriores (DS-1, DS-2 y DS-3). El valor óptimo corresponde a la restricción de acercamiento, generando un beneficio por reducción del tamaño del horno y su consumo de combustible, aunque aumenta el área y costo del cambiador de calor. Se genera un beneficio adicional de 0.550 MM US\$/año.

La cuarta simulación, columna D, cuenta con un mayor número de variables para ser optimizadas, las cuales son: la temperatura de salida del horno, módulo H1, que determina la temperatura de entrada al reactor, la longitud del reactor, módulo RT1, que fija el espacio velocidad. Se obtiene un beneficio adicional de 2.942 MM US\$/año, fundamentalmente por la reducción de la pérdida de diesel.

La quinta simulación, columna E, se agrega como variable a optimizar el flujo de la corriente de recirculación de hidrógeno que se expresa como la fracción de la corriente 16 que se separa en dos corrientes en el módulo S2 y entra al compresor por la corriente 17. Se obtiene un beneficio adicional de 0.871 MM US\$/año principalmente por la reducción de costo del compresor y su consumo de energía.

La columna F, la sexta simulación, es similar a la anterior pero con una variable más para ser optimizada, la cual es el flujo molar de la corriente de reposición de hidrógeno (corriente 30). Se genera un beneficio importante de 4.287 MM US\$/año al reducirse el hidrógeno de reposición.

Globalmente el beneficio total obtenido con el diseño original al incorporar todas las variable de optimización es de 9.947 MM US\$/año.

## PRUEBA DE SENSIBILIDAD DEL MÉTODO TERMODINÁMICO UTILIZADO

Para verificar la importancia de la selección del modelo termodinámico en la estimación de las propiedades se simula y optimiza incorporando un método de estimación de propiedades termodinámicas distinto, en este caso se utilizó el método de Grayson & Streed que se presenta en el capítulo X, de dicho análisis se toman las variables de diseño que se presentan a continuación para realizar ahora la simulación con el método Soave Boston Matías con lo cual se determinará el comportamiento real que tendría el diseño realizado con el método inadecuado en la práctica operativa.

En el equipo CC2 se especifican las caídas de presión de las dos corrientes, el coeficiente global de transferencia de calor, y el área de intercambio de calor obtenidos de la corrida con el método de Grayson & Streed:

Run ID: Item: CC2 Screen: Heatx.Main

Description: intercambiador carga/efluente del reactor

Units: ENG

...Enter mode of calculations.....

Mode SHORTCUT

...Enter exchanger specifications.....

Spec-Type AREA Spec-Value 32183.55 SQFT

U-Option CONSTANT Flow-Direction COUNTERCURRENT

Hot-Side Cold-Side

F-Option CONSTANT LMTD-Correct

...Enter parameters for P-Spec.....

	Hot-Side	.	Cold-Side
DP-Option	CONSTANT	.	DP-Option CONSTANT
Pressure	-1.1 KG/SQCM	.	Pressure -4.4 KG/SQCM

...Enter user supplied heat transfer coefficient.....

U 50 BTU/HR-SQFT-R Scale

La corriente de entrada al compresor se especifica tomando el resultado de la simulación con el método de Grayson & Streed para así mantener la misma potencia puesto que se conservan presiones de entrada y salida.

Run ID: Item: S2 Screen: Fsplit.Main  
 Description: Separador de la corriente de entrada al compresor  
 Units: METCKGCM

...Enter a specification for all but one stream.....

Stream ID	Flow	Basis	Units	Keyno	Frac	Vol-Flow CUM/SEC	R-Frac
18		MOLE	KMOL/HR				
17	8150.929	MOLE	KMOL/HR				

La carga térmica del horno se especifica con el resultado obtenido de la simulación con Grayson & Streed:

Run ID: Item: H1 Screen: Heater.Main  
 Description: horno de la corriente de alimentación al reactor Units: ENG

...Enter two of the following; use Help for allowable combinations.....

Temp	C	Pres	82	KG/SQCM
Vfrac		Duty	77.6	MMBTU/HR

Las especificaciones pertinentes del módulo RT1 consisten en mantener la longitud y el diámetro del reactor obtenidos en la corrida de Grayson & Streed, con lo que se mantiene la masa del catalizador.

Run ID: Item: RT1 Screen: Ryield.Subroutine  
 Description: Units: METCKGCM

...Specify yield subroutine name and parameters.....

Subroutine Name	USRYLD			
Nint	1	Nreal	4	Niwork 1 Nwork 1
Int				
Real	8.0398	4.572	0	0

La corriente 7 de hidrógeno de reposición obtenida de la corrida de Grayson & Streed se incluye a continuación:

Run ID: Item: 7 Screen: Stream.Main  
 Description: corriente 7 (alimentación de hidrógeno)  
 Units: ENG

Substream MIXED Stream Class CONVEN  
 Enter two: Temp 130.3 C Pres 94.1 KG/SQCM Vfrac

....Enter stream composition and flow.....

Composition Basis MOLE-FLOW		KMOL/HR		Solvent	
Comp ID	Value	Comp ID	Value	Comp ID	Value
H2O		HIDROGEO	1444.599	H2S	
METANO	116.9603	ETANO	97.29282	PROPANO	58.13203
IBUTANO	10.26881	BUTANO	9.398571	IPENTANO	2.610711
PENTANO	1.218305	130		164	
188		211		236	
260		275		293	
310		326		343	
356		378		DBT	
DIFENILO		CHEXBENZ			

Total: 1740.5 Total MOLE -Flow 1740.48 KMOL/HR

....Optional.....

.....  
 Free-Water YES Nphase 2 Phase  
 Flash-Option Maxit 30 Tolerance 0.0001

La séptima corrida, columna G, es la corrida en la cual se lleva a cabo la optimización con un método de estimación de propiedades termofísicas distinto, en este caso el método de Grayson & Streed.

La octava y última corrida (columna H) es simular el diseño optimizado con Grayson & Streed usando el método de Soave- Boston – Mathias. Se tomaron las siguientes condiciones de operación de la séptima corrida: el consumo de hidrógeno, carga térmica del horno, áreas de intercambio de calor, flujo al compresor y masa de catalizador. Se llega a la conclusión de que de haberse utilizado el modelo incorrecto, el proceso de diseño hubiera generado un Diesel de 1004 ppm en lugar de 500 ppm de azufre.



## XI CONCLUSIONES

En este trabajo se han cumplido con los objetivos que se plantearon y que se comentan a continuación:

1.- Se desarrolló un modelo cinético para las reacciones de hidrotratamiento de diesel, para lo que se partió de un análisis de los mecanismos de reacción, y se ajustaron los parámetros del modelo a datos experimentales.

Las reacciones de hidrodesulfuración se representaron usando al dibenzotiofeno como compuesto de referencia, y tomando como punto de partida las expresiones de Broderick, mientras que para las reacciones de hidrodescomposición se propuso un modelo original que considera 171 reacciones sucesivas y simultáneas, proponiendo un método para correlacionar los parámetros de Arrhenius con los pesos moleculares de los hidrocarburos descompuestos y formados.

Los resultados de las simulaciones indican que el modelo desarrollado representa adecuadamente el esquema de reacción y proporciona resultados confiables.

2.- Se desarrolló un modelo de comportamiento del reactor, generando expresiones diferenciales de variación de las concentraciones de cada componente involucrado en las reacciones con respecto a la longitud del reactor; se elaboró un programa en Fortran para la integración de las ecuaciones con el método de Runge Kutta.

El modelo desarrollado se incorpora al simulador ASPEN, con lo cual se pudo representar toda la planta satisfactoriamente.

3.- Se seleccionó el modelo termodinámico más apropiado para el proceso de hidrodesulfuración de diesel, comparando resultados experimentales de equilibrio físico contra predicciones con nueve diversos métodos. El método seleccionado fue el basado en la ecuación de estado de Soave con las reglas de mezclado de Boston Matías.

4.- Se reprodujo el diseño industrial de una planta hidrodesulfuradora de diesel del Instituto Mexicano del Petróleo. El producto diesel que se obtuvo en la simulación, al considerar todos los parámetros usados en el diseño de referencia, tiene un contenido de azufre de 256.6 ppm (vs. 500 ppm que requiere la especificación), lo que indica que el diseño se realizó con margen para asegurar un comportamiento adecuado. Además, los modelos desarrollados representan satisfactoriamente la operación de una unidad industrial de PEMEX, en la que se obtiene un producto con 300 ppm de azufre.

5.- Se cuenta con una herramienta confiable que permita optimizar el diseño o la operación de unidades hidrodesulfuradas de diesel. Los licenciadores de esta tecnología recurren a la experimentación puntual para sus diseños, y con el modelo propuesto esta experimentación se puede dejar sólo para corroborar el punto óptimo que resulte de la aplicación del modelo en cada diseño.

Tomando como referencia el diseño industrial referido, se encuentra que la función de costos anuales podría disminuirse en 9.947 MM US\$/año, lo que representa un ahorro substancial, demostrándose el potencial de aplicación práctica de los modelos desarrollados. En la optimización se definieron las variables que normalmente se fijan por experimentación en planta piloto: temperatura de alimentación al reactor, espacio velocidad, relación hidrógeno/hidrocarburos y flujo del hidrógeno de reposición para mantener una presión parcial mínima de este componente en la reacción.

6.- Se demostró la importancia que tiene la selección de los modelos termodinámicos en la simulación de un proceso, para su análisis o diseño. Se procedió a optimizar el proceso de referencia utilizando el modelo de Grayson & Streed, y posteriormente, usando como valores fijos las variables optimizadas, se simuló el proceso con el método más adecuado (Soave-Boston-Mathias), encontrándose que de haberse diseñado el proceso con el primer modelo, el diesel producto hubiera salido fuera de especificaciones 1004 ppm (vs 500 ppm) de azufre.

Para el desarrollo del trabajo se hizo una búsqueda extensa de información de literatura, consultándose 46 artículos relacionados con los diferentes temas que se abordan. Se hizo uso extensivo del simulador ASPEN-PLUS, incluyendo la elaboración de subrutinas de usuario que se incorporaron a los archivos de la simulación; se utilizó el FORTRAN para WINDOWS para desarrollar y probar los programas asociados a la representación de la cinética del sistema reaccionante y el reactor, que finalmente se incluyeron en el simulador; y se utilizaron también las utilerías del EXCEL, particularmente el SOLVER, para realizar los cálculos de ajuste de los modelos desarrollados, minimizando la función suma de errores al cuadrado, donde los valores estimados se proporcionaron a las celdas correspondientes de la base de datos, conectándolas con un programa escrito en VISUAL BASIC.

7.- Se proponen a continuación los siguientes puntos para continuar y profundizar el trabajo de presentado anteriormente:

- Verificación experimental del comportamiento a las condiciones del proceso de operación óptima del proceso.
- Determinación de cinéticas específicas para los catalizadores utilizado en las refinerías de Pemex.
- Propuesta y análisis de mecanismos de reacción alternos.
- Ampliación de la cinética a otras especies de azufre
- Ampliación de la información experimental para el ajuste del modelos de hidrodesección
- Estudio de las reacciones de desnitrogenación, de saturación de aromáticos o de olefinas en cargas craqueadas,
- Profundización de la termoquímica de las reacciones.
- Extensión del desarrollo a la familia completa de cargas a procesos de hidrotratamiento: Nafta, Querosina, y Gasóleo primario.

## BIBLIOGRAFÍA.

1. Annual Book of ASTM Standards, *Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products*, 1990, pp. 7-17.
2. Annual Book of ASTM Standards, *Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum*, 1990, pp. 209-239.
3. Aspen Plus, *User Guide Volume 1, 2*, Release 9, Aspen Technology, Inc. 1996.
4. Aspen Plus, *Reference Manual "User Models", Volume 6*, Release 9, Aspen Technology, Inc. 1996.
5. Aspen Plus, *Property Option Set, Chapter 2*, Release 9, Aspen Technology, Inc. 1996.
6. Aspen Plus, *Getting Started, Building and Running A Process Model*, Release 9, Aspen Technology, Inc. 1996.
7. Belinda Anne, Sorensen E., *Hydrodesulfurization of Sulfur-Containing Polyaromatic Compounds in Light Oil*, Ind. Eng. Chem. Res., 1992, 31, pp. 1557-1580.
8. Broderick D.H., Gates B.C., *Hydrogenolysis and Hydrogenation of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The Reaction Kinetics*, AIChE Journal, Vol 27, No.4, July 1981, pp. 663-672.
9. Carlson, Erick, *Don't Gamble with Physical Properties For Simulations*, Chemical Engineering Progress, October 1996, pp 35 - 46.
10. Castellanos Fernández Julián, *Sistematización del Diseño de Procesos Químicos*, Presentación en la Academia de Ingeniería, octubre 1997.
11. Castellanos Julián, Cano José Luis, Del Rosal Rodolfo, Briones Victor M, Mancilla Rubén L., *Visbreaking Yields*, Encyclopaedia of Chemical Processing and Design, Vol 62, John McKetta. New York 1997, pp. 410-419.
12. Chao & Seader, *A General Correlation of Vapor- Liquid Equilibria in Hydrocarbon Mixtures*, A.I.C.H.E. Journal, december 1962, pp 598-605.
13. Chiuping Li, Yu-Wen Chen, Shien-Jen Yang, y Jung-Chung Wu, *Hydrodesulfuration Reactions of Atmospheric Gas Oil over CoMo/Alumina – Aluminium Borate Catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res, 1993, 32, pp. 1573-1578.
14. Chiuping Li, Yu-Wen Chen, Ming-Chang Tsai, *Highly Restrictive Diffusion under Hydrotreating Reactions of Heavy Residue Oils*, Ind. Eng. Chem. Res, 1995, 34, pp. 898-905.

15. Ding-Yu Peng, Donald B. Robinson; *A New Constant Equation of State*, Ind. Eng. Chem., Fundam., Vol. 15, No.1, 1976. pp 59-64.
16. Fisher, I. P., Wilson M. F., *Kinetics and Thermodynamics of Hydrotreating Synthetic Middle Distillates*, Symposium on Advances in Hydrotreating presented before the division of Petroleum Chemistry, Inc. American Chemical Society, Denver Meeting, April 5-10, 1987.
17. Fisher K., Gmehling J., *Further development, status and results of the PSRK method for the prediction of vapor-liquid equilibria and gas solubilities*, Fluid Phase Equilibria 112, 1995, pp. 1-22.
18. Fromment G.F., Depauw G.A., Vanrysselberghe V., *Kinetics of the catalytic removal of the sulphur components from the light cycle oil of catalytic cracking unit*, Hydrotreatment and Hydrocracking of oil fractions , 1997 Elsevier Science, pp 83-97.
19. Fromment G.F., Depauw G.A., Vanrysselberghe V., *Kinetic Modeling and Reactor Simulation in Hydrodesulfurization of Oil Fractions*, Ind. Eng. Chem, Res. 1994, 33, 2975-2988.
20. Gary H. James, Handwerk E. Glenn, *Petroleum Refining*, third edition, 1994, Marcel Dekker.
21. Gates B.C., Katzer J.R., Schult G.C.A., *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw Hill, 1979.
22. Gerencia de Tecnología de Procesos S.G.I.D.T.T.I – I.M.P., Gerencia de investigación y Desarrollo Tecnológico PEMEX- REFINACIÓN, *Hidrotratamiento de Mezclas de Gasoleo Ligero Primario con Aceite Ciclico Leigero para la obtención de Diesel Sin*, Septiembre de 1994.
23. Girgis J. Michael, Gates C. Bruce, *Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High Pressure Catalytic Hydroprocessing*, Ind. Eng. Chem, Res. 1991, 30, 2021-2058.
24. Grav R. D., Heidman J. L., Hwang S.C., Tsonopoulos, *Industrial Applications of Cubic Equations of State for VLE calculations, with emphasis on H<sub>2</sub> systems*, Fluid Phase Equilibria 13, 1983, pp. 59-76.
25. Grayson H. G., Streed C. W., *Vapor-Liquid Equilibria for High Temperature, High Pressure, Hydrogen-Hydrocarbon Systems*, Section VII- paper 20-PD7, U.S.A.
26. Hafflin W. S., *Hydrogenation of cat-cracker feed can prove profitable*, Cat Cracking Today, April 1968, pp. 119-125.
27. Jaffe. B. Stephen, *Kinetics, of Heat Release in Petroleum Hydrogenation*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., Vol 13, No. 1, 1974, pp. 34-39.

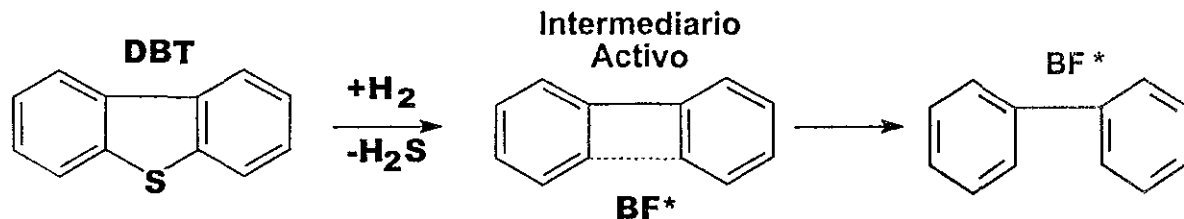
28. Kwart H., Schuitt G. C. A., Gates B. C., *Hydrodesulfuration of Thiopenic Compounds: The Reaction Kinetics Mechanism*, Journal of Catalysis 61, 1980, pp. 128-134.
29. Laredo S. Georgina, Castillo M. Jesús, Cano D. José Luis, García M. Jorge Alberto, *Distribución de Compuestos de azufre en la fraacción de 200° a 400°C de los crudos Itmo y Maya*, Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, Vol XXVII, Núm 1, enero – junio 1995, pp. 22-29.
30. Meyers A. Robert, *Handbook of Petroleum Refining Processes*, Mc Graw Hill, 1986.
31. Mochida I., Sakanishi K., Ma X., Nagao S., Isoda T., *Deep Hydrodesulfurization of diesel fuel: Design of reaction process and catalyst*, Catalysis Today, 29, 1996, pp.185-189.
32. Ranveer S. Mann, Inderjit S. Sambhi, Kailash C. Khulbe, *Catalytic Hydrofining of Heavy Gas Oil*, Ind. Eng. Chem. Res, 1987, Vol 26, pp. 410-414.
33. Redlich O, Kwong J, *An equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions*. On the Thermodynamics of Solutions, 1948 pp. 233-244.
34. Research Notes, *Deep Desulfurization of Distillates*, Ind. Eng. Chem. Res, 1992, 31, pp. 1232-1235.
35. Riazi, Mohammad-Reza, Ph. D Thesis: *Prediction of thermophysical properties of petroleum fractions*, The Pennsylvania State University, 1979.
36. Richardson Susan, Nagaishi Hiroshi, Gray R. Murray, *Initial Coke Deposition on a NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bitumen Hydroprocessing Catalyst*, Ind. Eng. Chem. Res 1996, Vol 35, pp.3940-3950.
37. Sau M., Verma R.P., Narasimhan C.S.L., *A Kinetic Model For Hydrodesulfurisation, Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions*, 1997, pp. 421-435.
38. Singhal H. Gopal, Espino L. Ramón, Sobel E. Jay, *Hydrodesulfurization of Sulfur Heterocyclic Compounds – The Reaction Mechanism*, Journal of Catalysis 67, 1981, pp. 446-456.
39. Singhal H. Gopal, Espino L. Ramón, Sobel E. Jay, Guff J.A., *Hydrodesulfurization of Sulfur Heterocyclic Compounds – kinetics of dibenzothiophene*, Journal of Catalysis 67, 1981, pp. 457-468.
40. Soave Giorgio, *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*, Chemical Engineering Science, 1972, Vol; pp 1197-1203.
41. Squires R.G., Andersen P.K., Reklaitis G. V., Jayakumar S., Carmichael D.S., *Laboratory Simulation Software, Multimedia- Based Educational Applications of Computer Simulations of Chemical Engineering Processes*, CACHE Corporation.

42. Stangeland S. Bruce, *A Kinetic Model for the Prediction of Hydrocracker Yields*, Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., Vol. 13, No. 1, 1974, 36, pp. 71-76.
43. Stein S.E., Golden D.M., Benson S.W., *Predictive for Thermodynamical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 81, No.4, 1977, pp. 314-317.
44. Sugimoto A., Tsuchiya F., Sagara H., *Deep Hydrodesulfuration of Straight Run Gas Oil*, AM-92-18, pp.1-27.
45. Ting-Chia Huang, Ben-Chang Kang, *Kinetic Study of Naphthalene Hydrogenation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Ind. Eng. Chem. Res, 1995, 34, pp. 1140-1148.
46. Vrinat M., Letourneur D., Bacaud R., *Hydrodesulfurization of dibenzothiohene in a micro trickle bed reactor*, Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions, 1997, pp. 491-497.
47. Vrinat M., Tanaka H., Boulinguiez M., *Hydrodesulfurization of thiophene, dibenzothiohene and gas oil on various Co-Mo/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*, Catalysis Today, 1996, pp. 209-213.
48. Vrinat M., Lemaire M., Schulz E., Meille V., *Hydrodesulfurization of Alkyldibenzothiophenes over a NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: Kinetics and Mechanism*, Journal of Catalysis, 1997, 170, pp. 29-36.
49. Yu-Wen Chen, Ming-Chang Tsai, *Hydrodesulfuration Reactions of Atmospheric Gas Oil over NiMo/Aluminium Borate Catalysts in a Trickle Bed Reactor*, Ind. Eng. Chem. Res, 1997, 36, pp. 2521-2525.
50. Yu-Wen Chen, Wen-Chang Hsu, *Hydrodesulfuration Reactions of Residual Oils over NiMo/Alumina-Aluminum Phosphate Catalysts in a Trickle Bed Reactor*, Ind. Eng. Chem. Res, 1990, 29, pp. 1830-1840.
51. Yu-Wen Chen, Ming-Chang Tsai, *Hydrodesulfuration of Residual Oils over NiMo/Alumina-Aluminum Borate Catalysts: Effect of Boria Content*, Ind. Eng. Chem. Res, 1994, 33, pp. 2040-2046.
52. Yu-Wen Chen, Ming-Chang Tsai, *Restrictive Diffusion under Hidrotreating Reactions of Heavy Residue in a Trickle Bed Reactor*, Ind. Eng. Chem. Res, 1993, 32, Pp. 1603-1609.
53. Yu-Wen Chen, Ming-Chang Tsai, *Hydrodesulfuration and Hydrodemetalation Reactios of Residue Oils over NiMo/Aluminum Borate Catalysts in a Trickle Bed Reactor*, Ind. Eng. Chem. Res, 1991, 30, pp. 1801-1810.

54. Zhang Q., Ishihara A., Yashima Y., Qian W., Tsutsui H., Kabe T., *Deep desulfurization of light oil (part5) Hydrodesulfurization of methyl-substituted benzothiophenes and dibenzothiophene in light gas oil catalyzed by various sulfided Co-Mo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Mo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*, Sekiyu Gakkaishi, 1997, 40 (1) PP. 29-34.

## APÉNDICE A

Derivación de la expresión de velocidad de reacción de la hidrogenólisis del dibenzotiofeno (DBT).



1.- Propuesta de mecanismo de reacción:

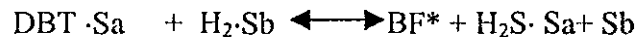
I El DBT se adsorbe en sitios activos tipo a



II El  $H_2$  se adsorbe molecularmente en sitios activos tipo b



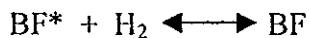
III Reacción superficial de las especies adsorbidas (DBT y  $H_2$ ) para generar un producto intermedio ( $BF^*$ ) libre,  $H_2S$  en un sitio activo tipo a, liberándose un sitio activo tipo b.



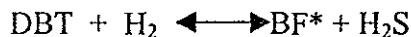
IV Desorción del  $H_2S$



V Reacción instantánea del producto intermedio con  $H_2$  (Esta reacción no participa en la cinética)



La suma de las reacciones I a IV corresponde a:



La constante de equilibrio química de esta reacción será:

$$K_c = \frac{C_{BF^*} \cdot C_{H_2S}}{C_{DBT} \cdot C_{H_2}}$$

Donde  $C_i$  es la concentración de la especie  $i$ .



2.- Asumiendo que la etapa limitante es la reacción superficial III.

$$-r_{\text{DBT}} = r_s = k_s C_{\text{DBT}\cdot\text{Sa}} C_{\text{H}_2\cdot\text{Sb}} - k_{\cdot\text{S}} C_{\text{BF}}^* C_{\text{H}_2\text{S}\cdot\text{Sa}} C_{\text{Vb}}$$

$-r_{\text{DBT}}$  es la velocidad de la reacción global

$r_s$  es la velocidad de la reacción superficial

$C_{i\cdot\text{Sx}}$  es la concentración de sitios activos tipo x ocupados por la especie adsorbida i

$C_j$  es la concentración de la especie j

$C_{\text{Vx}}$  es la concentración de sitios vacantes de tipo x.

$k_s$  es la constante de velocidad de reacción superficial

$k_{\cdot\text{S}}$  es la constante de velocidad de reacción superficial inversa

A condiciones de equilibrio  $r_s = 0$

$$k_s C_{\text{DBT}\cdot\text{Sa}} C_{\text{H}_2\cdot\text{Sb}} = k_{\cdot\text{S}} C_{\text{BF}}^* C_{\text{H}_2\text{S}\cdot\text{Sa}} C_{\text{Vb}}$$

$$K_s = \frac{k_s}{k_{\cdot\text{S}}} = \frac{C_{\text{BF}}^* C_{\text{H}_2\text{S}\cdot\text{Sa}} C_{\text{Vb}}}{C_{\text{DBT}\cdot\text{Sa}} C_{\text{H}_2\cdot\text{Sb}}}$$

siendo  $K_s$  la constante de equilibrio de la reacción superficial.

Sustituyendo  $k_{\cdot\text{S}}$  de la expresión anterior

$$k_{\cdot\text{S}} = \frac{k_s}{K_s}$$

En la expresión de velocidad  $r_s$ :

$$r_s = k_s \left( C_{\text{DBT}\cdot\text{Sa}} C_{\text{H}_2\cdot\text{Sb}} - \frac{C_{\text{BF}}^* C_{\text{H}_2\text{S}\cdot\text{Sa}} C_{\text{Vb}}}{K_s} \right)$$

3.- Determinación de las expresiones de las concentraciones de las especies adsorbidas

3a Velocidad de adsorción de DBT ( $r_{\text{AD DBT}}$ )

$$r_{\text{AD DBT}} = k_{\text{AD DBT}} C_{\text{DBT}} C_{\text{VA}} - k_{\cdot\text{D DBT}} C_{\text{DBT}\cdot\text{Sa}}$$

Siendo  $k_{AD\ DBT}$  y  $k_{-D\ DBT}$  las constantes de velocidad de adsorción y desorción de DBT, respectivamente.

A condiciones de equilibrio  $r_{AD\ DBT} = 0$

$$k_{AD\ DBT} C_{DBT} C_{Va} = k_{-D\ DBT} C_{DBT \cdot Sa}$$

$$K_{AD\ DBT} = \frac{k_{AD\ DBT}}{k_{-D\ DBT}} = \frac{C_{DBT \cdot Sa}}{C_{DBT} C_{Va}}$$

Siendo  $K_{AD\ DBT}$  la constante de equilibrio de adsorción de DBT:

Sustituyendo  $k_{D\ DBT}$  de la expresión anterior

$$k_{D\ DBT} = \frac{k_{AD\ DBT}}{K_{AD\ DBT}}$$

En la expresión de velocidad  $r_{AD\ DBT}$

$$r_{AD\ DBT} = k_{AD\ DBT} (C_{DBT} C_{Va} - \frac{C_{DBT \cdot Sa}}{K_{AD\ DBT}})$$

Como esta velocidad es no controlante:

$$\frac{r_{AD\ DBT}}{k_{AD\ DBT}} \cong 0 \Rightarrow C_{DBT} C_{Va} - \frac{C_{DBT \cdot Sa}}{K_{AD\ DBT}} = 0 \Rightarrow C_{DBT \cdot Sa} = K_{AD\ DBT} C_{DBT} C_{Va}$$

3b Velocidad de adsorción de H2 ( $r_{AD\ H2}$ )

$$r_{AD\ H2} = k_{AD\ H2} C_{H2} C_{Vb} - k_{-D\ H2} C_{H2 \cdot Sb}$$

Siendo  $k_{AD\ H2}$  y  $k_{-D\ H2}$  las constantes de velocidad de adsorción y desorción de H2, respectivamente.

A condiciones de equilibrio  $r_{AD\ H2} = 0$

$$k_{AD\ H2} C_{H2} C_{Vb} = k_{-D\ H2} C_{H2 \cdot Sb}$$

$$K_{AD\ H2} = \frac{k_{AD\ H2}}{k_{-D\ H2}} = \frac{C_{H2 \cdot Sb}}{C_{H2} C_{Vb}}$$

Siendo  $k_{AD\ H_2}$  la constante de equilibrio de adsorción de H2

Sustituyendo  $k_{D\ H_2}$  de la expresión anterior

$$k_{D_{H_2}} = \frac{k_{AD_{H_2}}}{K_{AD_{H_2}}}$$

en la expresión de velocidad  $r_{AD\ H_2}$

$$r_{AD_{H_2}} = k_{AD_{H_2}} C_{H_2} C_{Vb} - \frac{C_{H_2\ Sb}}{K_{AD_{H_2}}}$$

Como esta velocidad es no constante:

$$\frac{r_{AD_{H_2}}}{k_{AD_{H_2}}} \cong 0 \Rightarrow C_{H_2} C_{Vb} - \frac{C_{H_2\ Sb}}{K_{AD_{H_2}}} = 0 \Rightarrow C_{H_2\ Sb} = K_{AD_{H_2}} C_{H_2} C_{Vb}$$

3c Velocidad de desorción de H2S ( $r_{D\ H_2S}$ )

$$r_{D\ H_2S} = k_{D\ H_2S} C_{H_2S\ Sa} - k_{AD\ H_2S} C_{H_2S} C_{Va}$$

Siendo  $k_{AD\ H_2S}$  y  $k_{D\ H_2S}$  las constantes de velocidad de adsorción y desorción de H2, respectivamente.

A condiciones de equilibrio  $r_{D\ H_2S} = 0$

$$K_{AD_{H_2S}} = \frac{k_{AD_{H_2S}}}{k_{D_{H_2S}}} = \frac{C_{H_2S\ Sa}}{C_{H_2S} C_{Va}}$$

Siendo  $k_{AD\ H_2S}$  la constante de equilibrio de adsorción de H2S

Sustituyendo  $k_{D\ H_2S}$  de la expresión anterior

$$k_{D_{H_2S}} = \frac{k_{AD_{H_2S}}}{K_{AD_{H_2S}}}$$

en la expresión de velocidad  $r_{D\ H_2S}$

$$r_{D_{H_2S}} = k_{AD_{H_2S}} \left( \frac{C_{H_2S\ Sa}}{K_{AD_{H_2S}}} - C_{H_2S} C_{Va} \right)$$

Como esta velocidad es no constante:

$$\frac{r_{D_{H2S}}}{k_{AD_{H2S}}} \cong 0 \Rightarrow \frac{C_{H2S \cdot Sa}}{C_{H2S} C_{Va}} - C_{H2S} C_{Va} = 0 \Rightarrow C_{H2S \cdot Sa} = K_{AD_{H2S}} C_{H2S} C_{Va}$$

4.-Balance global de sitios activos

$$C_{ta} = C_{DBT \cdot Sa} + C_{H2S \cdot Sa}$$

$$C_{tb} = C_{vb} + C_{H2S \cdot Sb}$$

Donde  $C_{ta}$  y  $C_{tb}$  es la concentración total de sitios de tipo a y tipo b, respectivamente

5.- Combinación de las expresiones derivadas en los pasos 2,3 y 4 para llegar a la expresión de velocidad global.

5a.- Sustituyendo las expresiones de concentración de las especies adsorbidas derivadas en 3a, 3b, y 3c en las expresiones  $C_{ta}$  y  $C_{tb}$  del paso 4:

$$C_{ta} = C_{Va} (1 + k_{AD \cdot DBT} C_{DBT} + k_{AD \cdot H2} C_{H2})$$

$$C_{tb} = C_{Vb} (1 + k_{AD \cdot H2} C_{H2})$$

$$C_{Va} = \frac{C_{ta}}{1 + K_{AD_{DBT}} C_{DBT} + K_{AD_{H2}} C_{H2}}$$

$$C_{Vb} = \frac{C_{tb}}{1 + K_{AD_{H2}} C_{H2}}$$

5b.- Sustituyendo las expresiones de concentración de las especies adsorbidas derivadas en 3a, 3b y 3c en la expresión de velocidad de reacción del paso 2.

$$r_s = k_s (K_{AD_{DBT}} C_{DBT} C_{Va} K_{AD_{H2}} C_{H2} C_{Vb} - \frac{C_{BF} \cdot K_{AD_{H2S}} C_{H2S} C_{Va} C_{Vb}}{K_s})$$

$$r_s = k_s C_{Va} C_{Vb} (K_{AD_{DBT}} C_{DBT} K_{AD_{H2}} C_{H2} - \frac{C_{BF} \cdot K_{AD_{H2S}} C_{H2S}}{K_s})$$

En el equilibrio  $r_s = 0$

$$K_{AD_{DBT}} C_{DBT} K_{AD_{H2}} C_{H2} - \frac{C_{BF} \cdot K_{AD_{H2S}} C_{H2S}}{K_s} = 0$$

La constante de equilibrio de la reacción ( $K_e$ ) se puede expresar:

$$K_e = \frac{C_{BF} \cdot C_{H_2S}}{C_{DBT} \cdot C_{H_2}}$$

y de la expresión anterior:

$$\frac{C_{BF} \cdot C_{H_2S}}{C_{DBT} \cdot C_{H_2}} = \frac{K_S K_{AD_{DBT}} K_{AD_{H_2}}}{K_{AD_{H_2S}}}$$

$$K_e = \frac{K_S K_{AD_{DBT}} K_{AD_{H_2}}}{K_{AD_{H_2S}}}$$

Sustituyendo en la última expresión para  $r_s$ :

$$r_s = k_s C_{V_a} C_{V_b} K_{AD_{DBT}} K_{AD_{H_2}} \left( C_{DBT} C_{H_2} - \frac{C_{BF} \cdot C_{H_2S}}{K_e} \right)$$

Como el equilibrio está muy desplazado hacia una conversión completa  $K_e \gg C_{BF} \cdot C_{H_2S}$

$$\left( \frac{C_{BF} \cdot C_{H_2S}}{K_e} \right) \cong 0$$

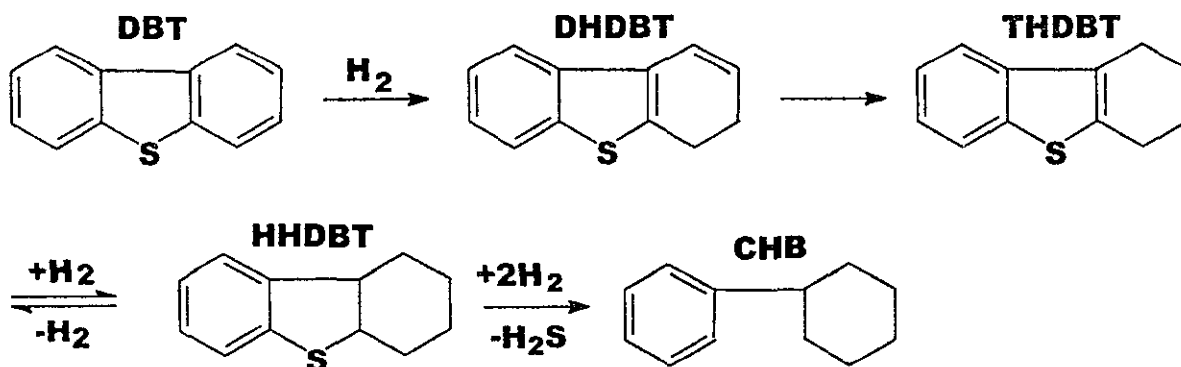
$$r_s = k_s C_{V_a} C_{V_b} K_{AD_{DBT}} C_{DBT} K_{AD_{H_2}} C_{H_2}$$

Sustituyendo  $C_{V_a}$  y  $C_{V_b}$  del paso 5a

$$r_s = \frac{C_{I_a} C_{I_b} k_s K_{AD_{DBT}} C_{DBT} K_{AD_{H_2}} C_{H_2}}{(1 + K_{AD_{DBT}} C_{DBT} + K_{AD_{H_2}} C_{H_2})(1 + K_{AD_{H_2}} C_{H_2})}$$

## APÉNDICE B

Derivación de la expresión de velocidad de reacción de la hidrogenación del dibenzotiofeno (DBT).



1.- Propuesta de mecanismo de reacción:

I El DBT se adsorbe en sitios activos tipo c



II Reacción superficial del DBT adsorbido con H<sub>2</sub> libre para generar dihidrobenzotiofeno, liberando un sitio activo



III Reacciones sucesivas instantáneas para generar tetrahidrotiofeno, hexahidrodibenzotiofeno, y ciclohexilbenzeno.

La suma de las reacciones que definen la cinética (I y II) corresponde a:



La constante de equilibrio de esta reacción será:

$$K_e = \frac{C_{\text{DHDBT}}}{C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}$$

2.- Asumiendo que la etapa limitante es la reacción superficial (II)

$$-r_{\text{DBT}} = r_s = k_s C_{\text{DBT} \cdot \text{Sc}} C_{\text{H}_2} - k_{-s} C_{\text{DHDBT}} C_v$$

A condiciones de equilibrio  $r_s = 0$

$$k_s C_{DBT.Sc} C_{H_2} = k_{-s} C_{DHDBT} C_{Vc}$$

$$K_s = \frac{k_s}{k_{-s}} = \frac{C_{DHDBT} C_{Vc}}{C_{DBT.Sc} C_{H_2}}$$

Siendo  $k_{-s}$  de la expresión anterior

$$k_s = \frac{k_s}{K_s}$$

En la expresión de velocidad  $r_s$

$$r_s = k_s \left( C_{DBT.Sc} C_{H_2} - \frac{C_{DHDBT} C_{Vc}}{K_s} \right)$$

3.- Determinación de la expresión de concentración de la especie adsorbida DBT.Sc. Usando el resultado del paso 3a de la derivación del mecanismo de hidrogenólisis:

$$C_{DBT.Sc} = K_{AD,DBT} C_{DBT} C_{Vc}$$

4.- Balance global de sitios activos

$$C_{tc} = C_{Vc} + C_{DBT.Sc}$$

5.- Combinación de las expresiones derivadas en los pasos 2,3 y 4 para llegar a la expresión de velocidad global:

5a Sustituyendo la expresión del paso 3 en el balance global de sitios (paso 4)

$$C_{tc} = C_{Vc} (1 + K_{AD,DBT} C_{DBT})$$

$$C_{Vc} = \frac{C_{tc}}{1 + K_{AD,DBT} C_{DBT}}$$

5b Sustituyendo la expresión del paso 3 en la expresión de velocidad de reacción del paso 2

$$r_s = k_s \left( K_{AD,DBT} C_{DBT} C_{H_2} C_{Vc} - \frac{C_{DHDBT} C_{Vc}}{K_s} \right)$$

$$r_s = k_s C_{Vc} \left( K_{AD,DBT} C_{DBT} C_{H_2} - \frac{C_{DHDBT}}{K_s} \right)$$

En el equilibrio  $r_s=0$

$$(K_{AD_{DBT}} C_{DBT} C_{H_2} - \frac{C_{DHDBT}}{K_s}) = 0$$

La constante de equilibrio de la reacción global ( $K_e$ ) se puede expresar:

$$K_e = \frac{C_{DHDBT}}{C_{DBT} C_{H_2}}$$

Y de la expresión anterior:

$$\frac{C_{DHDBT}}{C_{DBT} C_{H_2}} = K_s K_{AD_{DBT}}$$

$$K_e = K_s K_{AD_{DBT}}$$

Sustituyendo en la última expresión para  $r_s$

$$r_s = k_s K_{AD_{DBT}} C_{Vc} (C_{DBT} C_{H_2} - \frac{C_{DHDBT}}{K_e})$$

Como el equilibrio está desplazado hacia una conversión completa:

$$K_e \gg C_{DHDBT}$$

$$\frac{C_{DHDBT}}{K_e} \cong 0$$

$$r_s = k_s K_{AD_{DBT}} C_{Vc} C_{DBT} C_{H_2}$$

Sustituyendo  $C_{Vc}$  del paso 5a:

$$r_s = \frac{C_{Vc} k_s K_{AD_{DBT}} C_{DBT} C_{H_2}}{1 + K_{AD_{DBT}} C_{DBT}}$$



## APENDICE C

### PROGRAMACIÓN EN VISUAL BASIC DE LA VELOCIDAD TEÓRICA DE HIDROGENÓLISIS

Dim velteo()

Function rate(ak1, ak2, akdt1, akdt2, akh21, akh22, akh2s1, akh2s2, npe)

ReDim velteo(npe)

For i = 1 To npe

' Solicitud de constantes a la hoja de Excel

t = Cells(i + 1, 2)

cdt = Cells(i + 1, 3)

ch2 = Cells(i + 1, 4)

ch2s = Cells(i + 1, 5)

' Cálculo de constantes del modelo cinético

ak = ak1 \* Exp(ak2 / 1.987 / t)

akdt = akdt1 \* Exp(akdt2 / 1.987 / t)

akh2 = akh21 \* Exp(akh22 / 1.987 / t)

akh2s = akh2s1 \* Exp(akh2s2 / 1.987 / t)

' Cálculo de la velocidad teórica de reacción (g mol/g cat s)

velteo(i) = ak \* akdt \* akh2 \* cdt \* ch2 / ((1 + akdt \* cdt + akh2s \* ch2s) ^ 2 \* (1 + akh2 \* ch2))

Next

rate = rate + 0.1

End Function

Function res(i, aux)

' res= velteo(i)= velocidad teórica de reacción (g mol/g cat s)

res = velteo(i)

End Function

## PROGRAMACIÓN EN VISUAL BASIC DE LA VELOCIDAD TEÓRICA DE HIDROGENACIÓN

Dim velteo()

Function rate(akkh21, akkh22, akpdt1, akpdt2, npe)

ReDim velteo(npe)

For i = 1 To npe

' Solicitud de constantes a la hoja de Excel

t = Cells(i + 1, 2)

cdt = Cells(i + 1, 3)

ch2 = Cells(i + 1, 4)

' Cálculo de constantes del modelo cinético

akkh2 = akkh21 \* Exp(akkh22 / 1.9872 / t)

akpdt = akpdt1 \* Exp(akpdt2 / 1.9872 / t)

' Cálculo de la velocidad teórica de reacción (g mol/g cat s)

velteo(i) = akkh2 \* akpdt \* cdt \* ch2 / (1 + akpdt \* cdt)

Next

rate = rate + 0.1

End Function

Function res(i, aux)

' res= velteo(i)= velocidad teórica de reacción (g mol/g cat s)

res = velteo(i)

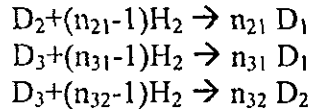
End Function

## APÉNDICE D

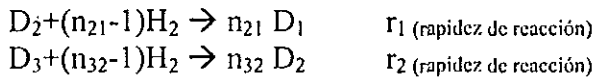
El ejemplo numérico de las reacciones descritas en el capítulo se presenta a continuación:

Tomando a  $n=3$ .

Los valores de  $i = 2, 3$  y los valores de  $j = 1, 2$ , sustituyendo los valores tenemos:



El pseudocomponente  $D_2$  participa en dos de las reacciones:



Donde las velocidades de reacción (formación y desaparición) resultan en:

$$r_{D2} = n_{32} * r_2 - r_1$$

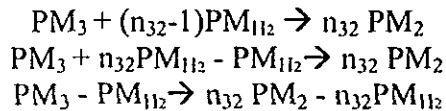
donde  $r_1$  y  $r_2$ :

$$r_1 = k_{21} * C_{D2} \qquad r_2 = k_{32} * C_{D3}$$

sustituyendo en la ecuación anterior:

$$r_{D2} = n_{32} * k_{32} * C_{D3} - k_{21} * C_{D2}$$

para encontrar el coeficiente  $n_{32}$  realizamos el balance de masa en la reacción que lo contiene:



$$n_{32} = \frac{PM_3 - PM_{112}}{PM_2 - PM_{112}}$$

## APENDICE E

### SUBROUTINA PARA MODELAR EL COMPORTAMIENTO DEL REACTOR

```
C$ #1 BY: ANAVI DATE: 1-JUL-1994 NEW FOR USER MODELS
C
C   User Yield Subroutine for RYIELD
C
C   SUBROUTINE USRYLD (SIN, SOUT, NSUBS, IDXSUB, ITYPE,
2       NINT, INT, NREAL, REAL, IDS,
3       NPO, NBOPST, NIWORK, IWORK, NWORK,
4       WORK)
C
C   IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
C
C   COMMON /USER/ RMISS, IMISS, NGBAL, IPASS, IRESTR,
2       ICONVG, LMSG, LPMSG, KFLAG, NHSTRY,
3       NRPT, NTRMNL, ISIZE
C
C   DIMENSION SIN(1), SOUT(1), IDXSUB(NSUBS), ITYPE(NSUBS),
2       INT(NINT), REAL(NREAL), IDS(2,13), NBOPST(6,NPO),
3       IWORK(NIWORK), WORK(NWORK)
C
C   EL VECTOR SIN CARACTERIZA LA CORRIENTE DE ENTRADA AL REACTOR
C   SIN(I) I=1,26 Flujo molar del componente I (Kg mol/s)
C   NOTA: LOS COMPONENTES 7 Y 8 SE INTEGRAN EN UNO SOLO (7): BUTANOS
C   Y LOS COMPONENTES 9 Y 10 SE INTEGRAN EN OTRO (8): PENTANOS
C   SIN(27) Flujo molar total (Kg mol/s)
C   SIN(28) Temperatura (K)
C   SIN(29) Presiçn (N/m2)
C   SIN(30) Entalpia (J/Kg)
C   SIN(31) Fracciçn molar vapor (0.0)
C   SIN(32) Fracciçn molar liquido (0.0)
C   SIN(33) Entropia (J/Kg-K)
C   SIN(34) Densidad (Kg/m3) (g/l)
C   SIN(35) Peso molecular (Kg/Kg mol)
C   EL VECTOR SOUT CARACTERIZA LA CORRIENTE DE SALIDA DEL REACTOR
C
C   TERMINAN DEFINICIONES ESTANDAR DE SUBROUTINA DE USUARIO DE ASPEN
PLUS
C
C   INICIA PROGRAMACION ESPECIFICA DEL REACTOR DE HIDRODESULFURACION
DIMENSION PM(24)
DIMENSION FLJE(24), CD(24), Y(24), CHD(24)
DIMENSION AK(21,21), RK(24,4)
DIMENSION RD(24)
DIMENSION COMP(24)
CHARACTER*10 COMP
C
C   COMP(I) VARIABLE PARA EL NOMBRE DEL COMPONENTE I
DATA COMP/'AGUA', 'HIDROGENO', 'H2S', 'METANO', 'ETANO', 'PROPANO',
1 'BUTANOS', 'PENTANOS', 'PS-130', 'PS-164', 'PS-188', 'PS-211', 'PS-
236'
2, 'PS-260', 'PS-275', 'PS-293', 'PS-310', 'PS-326', 'PS-343', 'PS-356',
3 'PS-378', 'DIES-CA', 'DIES-SA', 'DIES-H' /
```

```

C
C      PM(IJ) PESO MOLECULAR DE C/U DE LOS COMPONENTES IJ QUE PARTICIPAN
EN
C      LAS REACCIONES DE HIDRODESCOMPOSICION (A PARTIR DE METANO HASTA
EL
C      PSEUDOCOMPONENTE PS-378; I-BUTANO Y BUTANO SE TRATAN COMO UN SOLO
C      COMPUESTO, AL IGUAL QUE I-PENTANO Y PENTANO)
C
      DATA
PM/18.,2.0158803216,34.08187,16.04275794,30.0696434,44.096515
      18,58.123409, 72.15028, 94.143000, 119.939000, 138.288000, 155.966
      2, 175.274000, 193.892000, 205.566000, 219.610000, 232.907000
      3, 245.450000, 258.806000, 269.030000, 298.020000, 228.000000
      4, 199.965770, 206.013410/
C
C      RATEC4 Y RATEC5 SON LA PROPORCION DE I-C4 E I-C5 EN EL GRUPO
BUTANOS
C      Y PENTANOS, RESPECTIVAMENTE. ESTA PROPORCION SE CONSERVARA EN LA
C      CORRIENTE DE SALIDA DEL REACTOR.
      RATEC4=.5
      RATEC5=.5
      IF (SIN(7)+SIN(8) .GT. 0.01) RATEC4=SIN(7)/(SIN(7)+SIN(8))
      IF (SIN(9)+SIN(10) .GT. 0.01) RATEC5=SIN(9)/(SIN(9)+SIN(10))
C
C
C      APERTURA DE ARCHIVO RES.TXT PARA ESCRITURA DE RESULTADOS
      OPEN(UNIT=10, FILE='RESS.TXT')
      DO I=1,35
      WRITE (10,*) I, SIN(I)
      END DO
      REAL(3)=REAL(3)+1
      WRITE(10,*) 'REAL', REAL(3)
C
C
C      RHO= Di metro del lecho catal tico (m)
      RHO=REAL(2)
C      ALONG= Longitud del lecho catal tico (m)
      ALONG=REAL(1)
      WRITE (10,*) 'PRUEBA'
      WRITE (10,*) 'LONG. Y DIAM. DEL REACTOR=', ALONG, RHO
C      DENCAT= Densidad del catalizador (g/m3)
      DENCAT=550000
C      CATMAS= Masa de catalizador (Kg)
      WRITE (10,*) 'RHO=', RHO, 'ALONG=', ALONG, 'DENCAT=', DENCAT
      CATMAS=.785*RHO**2*ALONG*DENCAT/1000.
      WRITE (10,*) 'MASA DE CATALIZADOR=', CATMAS, 'KG'
C      SV= Espacio velocidad (1/h)
      SV=SIN(27)*SIN(35)/CATMAS*3600
      REAL(4)=SV
      WRITE (10,*) 'ESPACIO VELOCIDAD=', SV, ' 1/H'
C      NIT= Nmero de intervalos de integraci3n
      NIT=10
C      DL= Incremento de longitud de integraci3n
      DL=ALONG/NIT
C      T= Temperatura de entrada ( K)
      T=SIN(28)
C      DENS= Densidad del flujo de entrada (gmol/l)
      DENS=SIN(34)/SIN(35)

```

```

C      FLMOL= Flujo molar (gmol/s)
      FLMOL=SIN(27)*1000.
      WRITE (10,*) 'T=', T-273.12, ' ( C)', ' DENS=', DENS, 'G MOL/L'
C      FT= Flujo molar (Kg mol/s)
      FT=SIN(27)
      WRITE (10,*) 'FLUJO TOTAL=', FT, 'KG MOL/SEG'
C      PMH= PESO MOL. DEL HIDROGENO
      PMH=PM(2)
C
C      CONSTANTES DEL MODELO CINETICO DE LAS REACCIONES DE
HIDROGENOLISIS
C      DE DIBENZOTIOFENO
      AK1=7.87D5
      AK2=-30115.
      AKDT1=0.18
      AKDT2=4541.
      AKH21=4.0D3
      AKH22=-8365.
      AKH2S1=0.7
      AKH2S2=5258.
      AKKH21=4.2194D4
      AKKH22=-27728.
      AKPDT1=1.9997
      AKPDT2=1433.8
      AKK=AK1*EXP(AK2/1.9872/T)
      AKDT=AKDT1*EXP(AKDT2/1.9872/T)
      AKH2=AKH21*EXP(AKH22/1.9872/T)
      AKH2S=AKH2S1*EXP(AKH2S2/1.9872/T)
      AKKH2=AKKH21*EXP(AKKH22/1.9872/T)
      AKPDT=AKPDT1*EXP(AKPDT2/1.9872/T)
C
C      CONSTANTES DEL MODELO CINETICO DE LAS REACCIONES DE
HIDRODESCOMPOSICION
C      DE LOS HIDROCARBUROS
C
      AO=.69625
      A1=.1294
      A2=.000051532
      A3=1.1056
      A4=4.124
      A5=0.0
      A6=134.33
      B0=23744.
      B1=399.26
      B2=0.14374
      DO I=5,21
      DO J=4,I-1
      A=(AO+A1*PM(I)+A2*A3** (PM(I)/A4)) * ((PM(I) - PM(J)) /A6) **A5
      E=B0+B1* (PM(I)/PM(J)) **B2
C      AK(I,J)= CONST. DE VELOC. DE LA REACCION DEL COMP. Di PARA DAR Dj
      AK(I,J)=A*EXP(-E/1.9872/T)
      END DO
      END DO
C      DEFINICION DE LA CONCENTRACION DE LOS 18 COMPUESTOS QUE
PARTICIPAN
C      EN LAS REACCIONES DE HIDRODESCOMPOSICION
C      CD(I)= CONCENTRACION DEL COMP. I (Kg MOL/M3)

```

```

C     FLJE(I) FLUJO DE ENTRADA DE CADA COMP. I (gmol/s)
      DO I=1,24
      IF(I.LT.7) FLJE(I)=SIN(I)*1000.
      IF(I.EQ.7) FLJE(I)=(SIN(7)+SIN(8))*1000.
      IF(I.EQ.8) FLJE(I)=(SIN(9)+SIN(10))*1000.
      IF(I.GT.8) FLJE(I)=SIN(I+2)*1000.
      CD(I)=FLJE(I)/1000./SIN(27)*DENS
      END DO
C     INICIA INTEGRACION
      DO II=1,NIT
C     JR= CONTROL DE CALCULO DE LAS CONTANTES DE R.K.
      JR=1
      WRITE (10,*) 'CS=',CD(22)
      WRITE (10,*) 'CH2=',CD(2)
      WRITE (10,*) 'CH2S=',CD(3)
      WRITE (10,*) 'CSA=',CD(23)
      WRITE (10,*) 'CSH=',CD(24)
      WRITE (10,*) 'TEMPERATURA= ',T-213.12,' C'
4     DO I=2,24
C     Y(I)= VALOR ASIGNADO A LA CONCENTRACION DE ACUERDO AL METODO R.K.
C     RK(I,1), RK(I,2), RK(I,3), RK(I,4)= LAS 4 CONSTANTES DEL METODO
R.K.
      IF(JR.EQ.1) Y(I)=CD(I)
      IF(JR.EQ.2) Y(I)=CD(I)+RK(I,1)*.5
      IF(JR.EQ.3) Y(I)=CD(I)+RK(I,2)*.5
      IF(JR.EQ.4) Y(I)=CD(I)+RK(I,3)
      IF(JR.EQ.5) GOTO 3
      END DO
      CHD(2)=0.
      DO I=4,21
C     SFOR= ACUMULACION DE LA FORMACION DEL COMP. I A PARTIR DE TODOS
LOS COMP. K
      SFOR=0.
      DO K=I+1,21
      IF(I.NE.21) SFOR=SFOR+AK(K,I)*Y(K)*(PM(K)-PMH)/(PM(I)-PMH)
      END DO
C     SDES= ACUMULACION DE LA DESCOMPOSICION DEL COMP. I GENERANDO LOS
COMP. J
      SDES=0.
      DO J=4,I-1
      IF(I.NE.4) SDES=SDES+AK(I,J)
      END DO
C     CHD(I)= DERIVADA DE LA CONCENTRACION CON RESPECTO A LA LONG. DEL
LECHO
      CHD(I)=.785*RHO**2*DENS*DENCAT/FLMOL*(SFOR-SDES*Y(I))
      CHD(2)=CHD(2)-CHD(I)
      END DO
      CHD(23)=.785*RHO**2*DENS*DENCAT/FLMOL*AKK*AKDT*AKH2*
1Y(22)*Y(2)/((1+AKDT*Y(22)+AKH2S*Y(3))**2*(1+AKH2*Y(2)))
      CHD(24)=.785*RHO**2*DENS*DENCAT/FLMOL*AKKH2*
1AKPDT*Y(22)*Y(2)/(1+AKPDT*Y(22))
      CHD(22)=-CHD(23)-CHD(24)
      CHD(3)=-CHD(22)
      CHD(2)=CHD(2)-2.*CHD(23)-5.*CHD(24)
      DO I=1,24
C     CALCULO DE LAS CONSTANTES DEL METODO R.K.
      RK(I,JR)=DL*CHD(I)

```

```

        END DO
        JR=JR+1
        GOTO 4
C      DESPUES DE CALCULAR LAS CONSTANTES R.K. SE DETERMINA EL VALOR DE
LAS
C      CONCENTRACIONES CD(I) PARA EL SIGUIENTE INTERVALO
3 DO I=1,24
  CD(I)=CD(I)+1./6.*(RK(I,1)+2*RK(I,2)+2*RK(I,3)+RK(I,4))
  END DO
  END DO
C      FIN DE LA INTEGRACION
C
C      RD(I)= CANTIDAD COVERTIDA DEL COMPONENTE I (g mol/s)
DO I=1,24
  RD(I)=FLMOL/DENS*CD(I)-FLJE(I)
  IF(I.LT.4.OR.I.GT.21)WRITE(10,*)COMP(I),'REND= ',RD(I)
  IF(I.GT.3.AND.I.LT.22)WRITE(10,*)COMP(I),'REND= ',RD(I)
  END DO
  SOUT(27)=0.
  DO I=1,26
    IF(I.LT.7)SOUT(I)=SIN(I)+RD(I)/1000.
    IF(I.EQ.7)SOUT(I)=SIN(I)+RD(I)/1000.*RATEC4
    IF(I.EQ.8)SOUT(I)=SIN(I)+RD(I-1)/1000.*(1-RATEC4)
    IF(I.EQ.9)SOUT(I)=SIN(I)+RD(I-1)/1000.*RATEC5
    IF(I.EQ.10)SOUT(I)=SIN(I)+RD(I-2)/1000.*(1-RATEC5)
    IF(I.GT.10)SOUT(I)=SIN(I)+RD(I-2)/1000.
    SOUT(27)=SOUT(27)+SOUT(I)
  END DO
  WRITE(10,*)'F. TOT. SAL.',SOUT(27)
  SOUT(28)=SIN(28)
  SOUT(29)=SIN(29)-59160.
  SOUT(35)=SIN(27)*SIN(35)/SOUT(27)
  DO I=30,34
    SOUT(I)=SIN(I)
  END DO
  WRITE(10,*)'COMP.', '      SOUT(I)'
  DO I=1,35
    WRITE(10,*)I,SOUT(I)
  END DO
  CLOSE(UNIT=10)
END

```



## APÉNDICE F

### PROGRAMACIÓN EN VISUAL BASIC PARA EL CÁLCULO DE LOS RENDIMIENTOS TEÓRICOS DE HIDRODESCOMPOSICIÓN

Dim pm(), fmol(), ak(), cd(), y(), chd(), RK(), rd()

Function rendi(nc, a0, a1, a2, a3, a4, a5, a6, b0, b1, b2, T, along, nint)

ReDim pm(nc), fmol(nc), ak(nc, nc), cd(nc), y(nc), chd(nc), RK(nc, nc), rd(nc)

' Solicitud de constantes a la hoja de Excel

For i = 1 To nc

pm(i) = Cells(1 + i, 4)

Next

For i = 1 To nc

fmol(i) = Cells(1 + i, 3)

Next

dens = Cells(5, 17)

pmh = Cells(21, 4)

rho = Cells(2, 17)

fmol = Cells(23, 6)

dencat = Cells(4, 17)

For i = 2 To nc

For j = 1 To i - 1

' a= Constante de frecuencia de la expresión de Arrhenius, reacción i-j

a = (a0 + a1 \* pm(i) + a2 \* a3 ^ (pm(i) / a4)) \* ((pm(i) - pm(j)) / a6) ^ a5

' c= Energía de activación de la expresión de Arrhenius, reacción i-j

c = b0 + b1 \* (pm(i) / pm(j)) ^ b2

' ak(i,j)= Constante de velocidad de la reacción del componente Di para dar Dj

ak(i, j) = a \* Exp(-c / 1.987 / T)

Next j

Next i

For i = 1 To nc

cd(i) = fmol(i) \* dens

Next

' dl= Incremento de la longitud de integración

dl = along / nint

' Inicio de la integración

For ii = 1 To nint

' jr= Control de cálculo de las constantes de RK

jr = 1

4

For i = 1 To nc

'y(i)= valor asignado a la concentración de acuerdo al método RK

'RK(i,1), RK(i,2), RK(i,3), RK(i,4) = Las 4 constantes del método RK

If jr = 1 Then y(i) = cd(i)

```

    If jr = 2 Then y(i) = cd(i) + RK(i, 1) * 0.5
    If jr = 3 Then y(i) = cd(i) + RK(i, 2) * 0.5
    If jr = 4 Then y(i) = cd(i) + RK(i, 3)
    If jr = 5 Then GoTo 3
Next i
For i = 1 To nc
    'sfor= Acumulación del componente i a partir de todos los componentes
    sfor = 0
    For k = i + 1 To nc
        If i <> nc Then sfor = sfor + ak(k, i) * y(k) * (pm(k) - pmh) / (pm(i) - pmh)
    Next k
    'sdes= Acumulación de la descomposición del componente i generando los
componentes j
    sdes = 0
    For j = 1 To i - 1
        If i <> 1 Then sdes = sdes + ak(i, j)
    Next j
    'chd(i)= Derivada de la concentración con respecto a la longitud del lecho
    chd(i) = 0.785 * rho ^ 2 * dens * dencat / flmol * (sfor - sdes * y(i))
Next i
For i = 1 To nc
    'Cálculo de las constantes del método RK
    RK(i, jr) = dl * chd(i)
Next
jr = jr + 1
GoTo 4
    ' Despues de calcular las constantes RK se determina el valor de las concentraciones
cd(i) para el siguiente intervalo
3
    For i = 1 To nc
        cd(i) = cd(i) + 1 / 6 * (RK(i, 1) + 2 * RK(i, 2) + 2 * RK(i, 3) + RK(i, 4))
    Next i
Next ii
' Fin de la integración
rendi = rendi + 0.1

End Function
Function res(i, aux)

    dens = Cells(5, 17)
    flmol = Cells(23, 6)
    ' res= rd(i)= cantidad convertida del componente i (g mol/s)
    res = flmol / dens * cd(i) - Cells(i + 1, 10)

End Function

```