

6  
29 00579



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química  
División de Estudios de Posgrado

INGENIERIA BASICA DEL SISTEMA DE REACCION  
DE LA REFORMACION CATALITICA DE NAFTAS

T E S I S

Que para obtener el Grado de  
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA  
(Ingeniería de Procesos)

p r e s e n t a

JOSE ANTONIO MUÑOZ ARROYO

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F. 1990



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

## INDICE

CAPITULO	PAGINA	
	OBJETIVO	
	INTRODUCCION	1
	GENERALIDADES	2
I	CARACTERISTICAS DEL PROCESO DE REFORMACION CATALITICA DE NAFTAS	4
	1.1 DESCRIPCION DEL PROCESO DE REFORMACION	4
	1.2 ALIMENTACION	11
	1.3 REACCIONES DE REFORMACION	11
	1.4 CATALIZADOR	18
II	MODELO CINETICO	21
	2.1 DESCRIPCION DE LOS MODELOS CINETICOS	21
	2.2 COMPARACION DE LOS MODELOS CINETICOS	31
	2.3 MODELO CINETICO PROPUESTO	32
III	MODELO MATEMATICO	35
	3.1 CLASIFICACION DE LOS MODELOS DE REACTORES DE LECHO FIJO	35
	3.2 MODELO PSEUDOHOMOGENEO UNIDIMENSIONAL	36
	3.3 MODELAMIENTO DEL REACTOR DE REFORMACION CATALITICA DE NAFTAS	38

IV	DESARROLLO DEL MODELO	45
	4.1 DESCRIPCION DEL MODELAMIENTO DEL REACTOR	45
	4.2 METODOS DE RUNGE KUTTA	48
	4.3 ESTRUCTURA DEL SIMULADOR DEL SISTEMA DE REACCION DEL PROCESO DE REFORMACION	51
V	RESULTADOS	54
	5.1 INFORMACION REQUERIDA PARA LA SIMULACION	54
	5.2 ANALISIS DE RESULTADOS	57
VI	CONCLUSIONES	79
	BIBLIOGRAFIA	85
	PROGRAMA DE COMPUTADORA	88
	NOMENCLATURA	110

## OBJETIVO

Establecer los balances de materia y energía utilizando un modelo matemático con base en una cinética compleja propuesta para el sistema de reacción del proceso de Reformación Catalítica de Naftas. ( tipo Semiregenerativo)

## INTRODUCCION

La Reformación Catalítica de Naftas es un proceso importante y económicamente ventajoso. Además de su importancia industrial, la reformación catalítica es un proceso donde la investigación en la Ingeniería Química ha encontrado distintos principios básicos, hallazgos y algunas otras aplicaciones útiles.

A la fecha muchas compañías petroleras y petroquímicas, las cuales están activamente involucradas en la investigación de la reformación y operan un gran número de reformadoras, tienen modelos cinéticos propios e información no cuantificada (en forma de modelos) acerca de los efectos de la alimentación, características del catalizador y las condiciones de operación del sistema de reacción.

En la actualidad la catálisis de la reformación de naftas para propósitos de modelamiento cinético es un proceso bien comprendido. También el equipo de cálculo, equipo analítico y los métodos para obtener y evaluar los datos se han hecho relativamente fáciles, disponibles y productivos para las compañías. Así pues, dada su importancia, podemos decir que es imprescindible caracterizar el proceso de reformación mediante la simulación matemática del sistema de reacción con el fin de establecer los parámetros adecuados que nos lleven a la optimización del proceso.

## GENERALIDADES

El proceso de reformación catalítica ha sido un punto central durante muchos años para la mayoría de las refinerías. El objetivo principal que se persigue en este proceso es la conversión selectiva de hidrocarburos saturados a hidrocarburos aromáticos, con el fin de mejorar el octanaje de las naftas de destilación primaria. Además al paso del tiempo también se incluyeron en la carga de reformación, productos dentro del límite de ebullición de la nafta obtenidos por otros procesos (desintegración térmica) para mejorar el octanaje.

Es así como la reformación se expandió para incluir la producción de aromáticos específicos (planta de reformación BTX) de esta manera la Industria Química pudo contar con benceno, tolueno y mezclas de xileno de alta pureza.

En lo que respecta al hidrógeno producido por las reacciones de aromatización, éste se utiliza tanto para la preparación de las cargas a reformación como también en otros procesos de hidrotratamiento.

El proceso de reformación catalítica se ha estado mejorando continuamente para poder satisfacer las necesidades cambiantes de la industria. Los esfuerzos combinados de las áreas de desarrollo de catalizadores e ingeniería han aumentado la flexibilidad del proceso de reformación, trayendo consigo cambios sustanciales en

éste.

Esta flexibilidad se ha traducido en el surgimiento de nuevos procesos (cíclicos y continuos) así como también nuevos catalizadores los cuales presentan mayor actividad y estabilidad.

Dada la importancia del proceso y el objetivo que se persigue, es necesario tener un amplio conocimiento de la operación del proceso, las características de la carga así como también de las reacciones que ocurren (Química del Proceso) y las modificaciones que éstas sufren por efecto de las condiciones de operación. También es de suma importancia considerar el carácter funcional del catalizador.



**CAPITULO I**  
**CARACTERISTICAS DEL PROCESO DE REFORMACION CATALITICA**  
**DE NAFTAS**

**1.1- DESCRIPCION DEL PROCESO DE REFORMACION.**

En la actualidad han aparecido diversos procesos de reformación de los cuales podemos citar algunos de los más utilizados:

Platforming	UDF
Powerforming	EXXON
Ultraforming	STD. OIL IND:
Houdriforming	HOUDRY
Catalitic Reforming	ENGELHARD
Rheniforming	CHEVRON

En general, una unidad típica de reformación consiste de varios reactores de lecho fijo frecuentemente cuatro, trabajando en serie con intercambiadores intermedios entre ellos, dada la naturaleza de las reacciones de este proceso .

Se puede establecer una clasificación de los procesos de reformación, dependiendo de la frecuencia de regeneración del catalizador de la manera siguiente:

Continuos

Cíclicos

### Semiregenerativos

El equipo que se utiliza para la operación del proceso continuo se diseñó para permitir la remoción y reemplazo del catalizador durante la operación normal (fig No.1.1). Como resultado el catalizador puede ser regenerado continuamente y de esta manera mantenerlo en alta actividad.

La formación de la capa de coque y la conversión al equilibrio termodinámico del reformado son favorecidos a bajas presiones de operación, la disponibilidad de mantener altas actividades del catalizador es la principal ventaja de la unidad del tipo continuo.

La unidad semiregenerativa (fig. No.1.2) es el otro extremo del espectro y tiene la ventaja de costos de capital mínimos. La regeneración requiere que la unidad sea sacada de operación.

Dependiendo de la severidad de la operación, la regeneración se requiere en el lapso de 3 a 24 meses. En este tipo de proceso se requieren altas tasas de recirculación y también altas presiones de operación con el fin de minimizar la capa de coque y consecuentemente la pérdida de actividad del catalizador.

El proceso cíclico (fig. No.1.3) es un compromiso entre estos dos extremos y se caracteriza por tener un reactor de reemplazo en adición a los de la corriente en operación, en la cual el catalizador puede ser regenerado sin sacar la unidad del proceso. Cuando la actividad de uno de los reactores en operación cae

abajo del nivel deseado, este reactor se aísla del sistema y es sustituido por el reactor de reemplazo. El catalizador del reactor reemplazado se regenera con aire caliente para quemar el carbón del catalizador y después puede ser utilizado para reemplazar el próximo reactor que necesite regeneración.

La operación del proceso se lleva a cabo de la siguiente manera: La nafta alimentada se vaporiza y calienta a la temperatura de reacción deseada y entonces se admite al primer reactor. Como los componentes de la nafta que pasan a través del lecho se encuentran en reacción, la temperatura de la corriente vaporizada disminuye de 40 a 70 °C debido a la endotermicidad de las reacciones. La principal reacción que ocurre en el primer lecho catalítico es la deshidrogenación de ciclohexanos a aromáticos. El efluente del primer reactor se recalienta a la temperatura de reacción deseada y se admite al segundo reactor. En tanto que las reacciones ocurren, la temperatura de la corriente de vapor disminuye nuevamente; sin embargo, a una extensión más pequeña que la del primer reactor. El proceso de recalentamiento se repite hasta que la corriente de hidrocarburos ha pasado a través de todo el sistema de reacción. El efluente del reactor final se enfría y se separa en productos líquido y gaseoso. El producto líquido conocido como reformado esencialmente consiste de hidrocarburos C5 hasta C10.

El producto gaseoso consiste de hidrocarburos C1 - C4 con una concentración de hidrógeno dentro del rango 60 - 90 % mol. Una corriente de este gas se recircula a la entrada del primer

reactor en donde se combina con la nafta alimentada en una relación de 5 a 10 moles de hidrogeno recirculado por mol de nafta alimentada. consecuentemente, hay una presión parcial alta de hidrógeno en el sistema. La alta presión parcial de hidrógeno es crucial para mantener la alta actividad catalítica ya que retarda la contaminación de la superficie catalítica por residuos de hidrocarburos.

Mientras que la reformación catalítica es un proceso completo que involucra las reacciones de un gran número de hidrocarburos es importante involucrar una razonable comprensión de la química del proceso y del funcionamiento de los catalizadores.

Esta comprensión ha resultado de estudios de las reacciones de hidrocarburos individuales y de las investigaciones de los catalizadores de reformación por una gran variedad de métodos físicos y químicos.

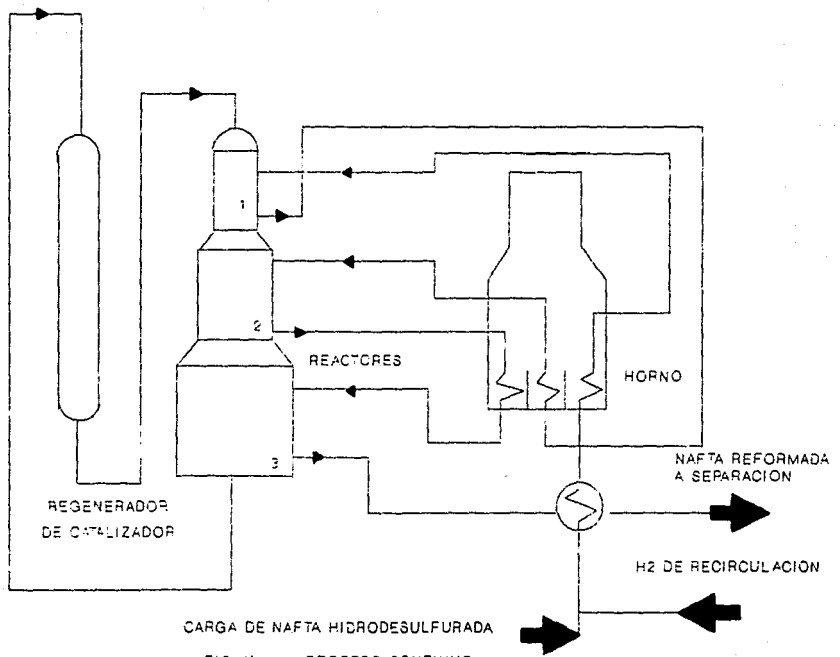


FIG. No. 11 PROCESO CONTINUO

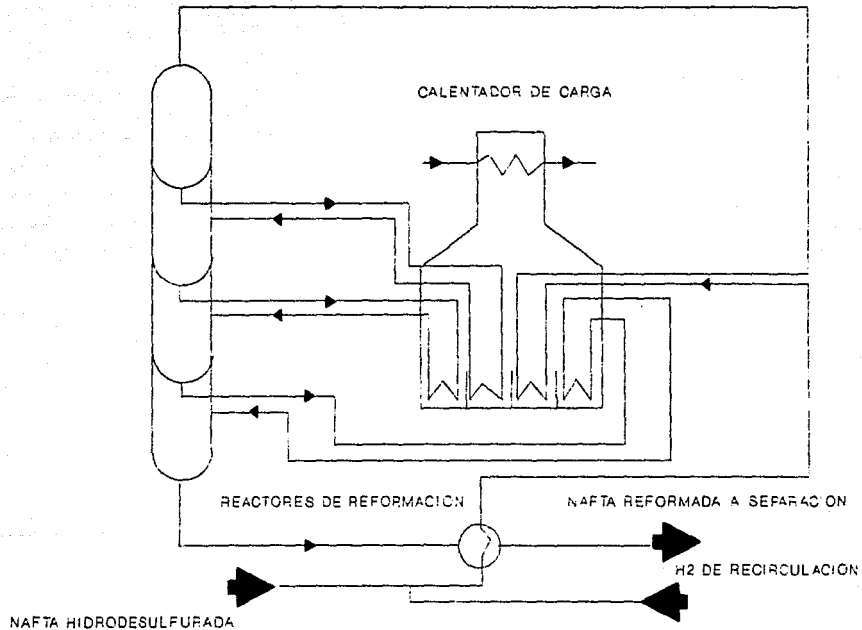
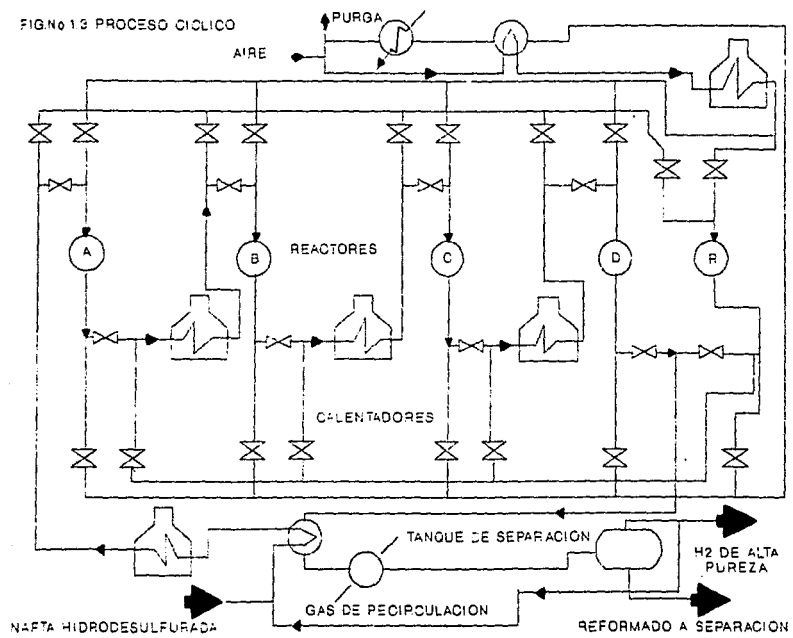


FIG No. 1.2 PROCESO SEMIREGENERATIVO

FIG. N° 13 PROCESO CICLICO



## 1.2 ALIMENTACION.

La gran mayoría de las plantas reformadoras trabajan con cargas típicas (naftas) provenientes de la destilación directa del crudo, comprendidas en el rango de ebullición de 180 - 375 °C. Los grupos principales de hidrocarburos que contienen esta alimentación son: parafinas, nafténicos y aromáticos con el siguiente P N A :

COMPUESTO	% VDL
Parafina	45 - 55
Nafténico	30 - 40
Aromático	5 - 10

En cada una de las familias de estos compuestos el número de átomos de carbono varía entre 5 y 10 .

## 1.3 REACCIONES DE REFORMACION.

Para cada uno de los constituyentes de la nafta alimentada pueden llevarse a cabo las siguientes reacciones en competencia:

### Reacciones de las Parafinas.

Isomerización. - Las parafinas ramificadas tienen un número de octano mayor en comparación con las parafinas lineales por lo cual este tipo de reacción es importante en la reformación



catalítica. En tanto que la conversión total de parafinas normales se incrementa con un aumento en la temperatura, la conversión selectiva a las isoparafinas aumenta a un máximo y entonces disminuye rápidamente debido a las reacciones de ciclización e hidrodeseintegración de isoparafinas.

La selectividad de las reacciones de isomerización de parafinas a las condiciones típicas de reformación relativamente son insensibles a la presión total de reacción, presión parcial de hidrógeno y espacio velocidad. La reactividad de las parafinas hacia la isomerización se incrementa conforme se aumenta el número de átomos de carbono.

Deshidrociclización.- Esta reacción es la más crítica en la reformación, se favorece a altas temperaturas y bajas presiones. La velocidad espacial tiene muy poco efecto sobre la conversión a bajas presiones.

La concentración en el equilibrio de un sistema parafina/hidrógeno se favorece hacia parafinas a temperaturas normales de reformación. Los nafténicos que se forman, rápidamente se deshidrogenan a los aromáticos correspondientes, ocasionando un desajuste en el equilibrio en favor de las parafinas ciclizadas y de este modo, se producen más aromáticos.

Hidrodeseintegración.- Este tipo de reacción forma compuestos menos valorables que otras reacciones. La conversión de parafinas normales, iso y cicloparafinas a compuestos parafínicos con peso molecular más bajo se aumenta con un incremento en la temperatura

y presión.

Por otro lado la rapidez de la reacción de hidrogenación se incrementa con un aumento en el número de átomos de carbono. Para una cierta conversión, la distribución de los productos desintegrados es dependiente de las propiedades de la alimentación, la actividad ácida del catalizador y el tipo de catalizador.

Las velocidades de reacción de hidrogenación son lentas comparadas con las velocidades de deshidrogenación e isomerización y proceden casi a la misma velocidad que las reacciones de deshidrociclización.

Podemos decir que compiten entre ellas de tal manera que la economía del proceso puede bien depender de la extensión a la cual estas dos importantes reacciones se lleve a cabo.

#### **Reacciones de los Naftenos.**

Deshidrogenación. - La conversión de naftenos a aromáticos es la principal reacción de los naftenos y la más rápida de todas las reacciones en general. En una unidad típica se deshidrogenan del 90 - 98 % de los naftenos.

La conversión de los compuestos ciclopentanos y ciclohexanos a aromáticos se incrementa con un aumento en la temperatura y una disminución en la presión.

Sin embargo, a una presión de operación más alta se requiere una temperatura de operación más alta para alcanzar esta conversión. Normalmente el efecto de la velocidad espacial sobre la reacción de deshidrogenación es mínima ya que estas reacciones son muy rápidas. La única excepción es la reacción de deshidrogenación de metilciclopentano a benceno; altas velocidades espaciales, disminuirán la conversión del metilciclopentano asumiendo que todas las otras condiciones son iguales. La rapidez de las reacciones de deshidrogenación se incrementa con un aumento en el número de carbono.

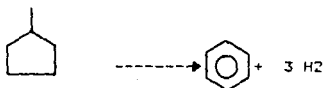
Isomerización.- Las reacciones de isomerización de ciclohexanos a ciclopentanos es similar a la isomerización de las parafinas, los ciclopentanos termodinámicamente son favorecidos en estas reacciones.

Hidrodesintegración.- La desintegración de cicloparafinas se incrementa con la temperatura y el tiempo de reacción en los reactores. El alcance de la desintegración de naftenos es menor que de las parafinas ya que los naftenos se convierten rápidamente a aromáticos.

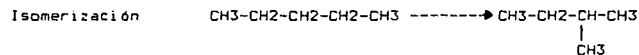
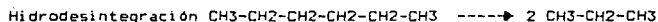
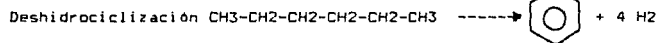
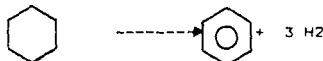
#### **Reacciones de los Aromáticos.**

Hidrodealquilación.- La hidrodealquilación ya sea de los aromáticos y naftenos a sus respectivos homólogos de números de carbono más bajos se lleva a cabo en el proceso de reformación

pero a un alcance menor que las reacciones primarias. Las reacciones de hidrodealquilación se ayudan por altas presiones y bajas velocidades espaciales. Al igual que las reacciones anteriores la reactividad se aumenta con un incremento en el número de átomos de carbono. Todas estas reacciones se ilustran a continuación:



Deshidrogenación



La base de competencia entre las reacciones de hidrodesintegración de parafinas y la dehidrogenación de naftenos se puede establecer en base al análisis presentado en la figura No.1.2.1.

En esta figura podemos observar que la presión tiene un efecto inverso sobre la conversión al equilibrio para la reacción de dehidrogenación de naftenos, ya que como podemos observar a mayor presión existe una disminución en la conversión de naftenos

a aromáticos por lo cual es necesario trabajar a bajas presiones. Sin embargo, trabajar a bajas presiones trae consigo que se favorezca la reacción de hidrodésintegración, por tal motivo es necesario trabajar a las condiciones de operación en las que se alcance un óptimo entre éstas 2 reacciones.

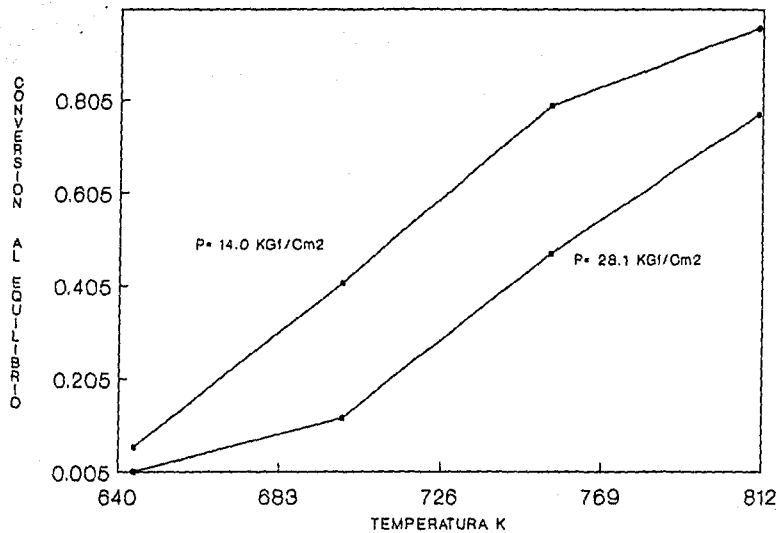


FIG.No.1.2.1 TEMPERATURA VS CONVERSION AL EQUILIBRIO

#### 1.4 CATALIZADOR.

La mayoría de las reacciones de reformación pueden llevarse a cabo sin el uso de catalizador; los reformadores térmicos, las cuales fueron las primeras unidades de proceso para la reformación de naftas operaron sin catalizador. De tal manera, que para alcanzar velocidades de reacción razonables, las temperaturas de reacción fueron mucho más altas, incrementando con ésto la hidrogenación y disminuyendo la conversión hacia aromáticos. Más tarde, los catalizadores se desarrollaron para disminuir la temperatura de reacción requerida.

Los catalizadores de reformación sobre los cuales se efectúan las reacciones de éste proceso, son de naturaleza dual ya que ellos promueven simultáneamente las reacciones que son específicas de la función metálica y/o de las propiedades ácidas del catalizador. El metal proporciona la actividad de hidrogenación y deshidrogenación del catalizador. La mayoría de los metales del grupo VII de la tabla periódica, tales como: Ni, Pd, Pt son efectivos catalizadores en la deshidrogenación; sin embargo, el platino es el más activo y se utiliza en la actualidad como catalizador en la reformación catalítica.

Un segundo metal se utiliza para promover la estabilidad del catalizador en los catalizadores bimetalicos, el más común de éstos es el Renio.

La actividad ácida de los catalizadores promueve o controla todas las demás reacciones de reformación y usualmente se controla a

base de halógenos al catalizador.

Las estructuras cristalinas de la alúmina más activas son eta y gama y todos los catalizadores de reformación utilizan una u otra o una combinación de ambos soportes.

En lo que se refiere a la consideración mecanística de las transformaciones que ocurren sobre estos catalizadores bifuncionales es útil hacer referencia al siguiente esquema de reacción originalmente propuesto por MILLS et AL. para describir la reformación de hidrocarburos C<sub>6</sub>. En la trayectoria vertical en la figura la reacción tiene lugar en los centros de hidrogenación y deshidrogenación del catalizador y en la trayectoria horizontal las reacciones sobre los centros ácidos.

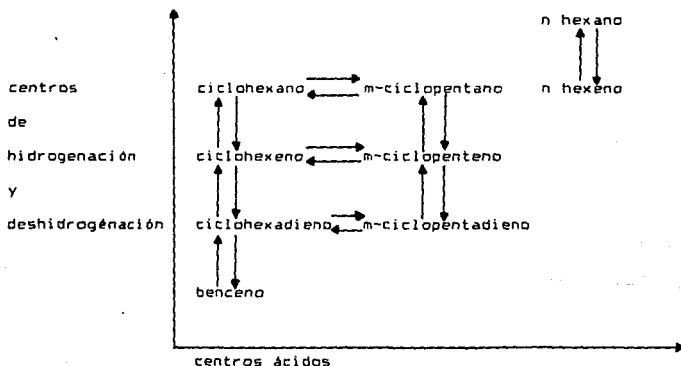


figura No. 1.3.1 Esquema de reacción

A manera de ejemplo, la conversión de metilciclopentano a benceno primero involucra la deshidrogenación a metilciclopenteno sobre



los centros de hidrogenación deshidrogenación del catalizador continuando con la isomerización a ciclohexeno sobre los centros Ácidos. El ciclohexeno entonces regresa a los centros de hidrogenación deshidrogenación donde puede ya sea ser hidrogenado a ciclo hexano o deshidrogenado hacia benceno, las cantidades relativas de éstos productos dependen de las condiciones de reacción.

CAPITULO II  
MODELO CINETICO

Un modelo cinético consiste de un juego de ecuaciones diferenciales, las cuales describen las velocidades de reacción en el esquema de reacción global propuesto.

La naturaleza compleja del sistema de reacción del proceso de reformación de naftas ha traído consigo la aparición de diferentes esquemas de reacción.

**2.1 DESCRIPCION DE LOS MODELOS CINETICOS**

A continuación hacemos una breve descripción de algunos de los modelos que representan al proceso así como también las diferencias que existen entre estos.

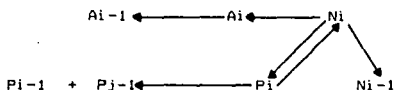
A) H.G. KRANE, A.B. GROH, B.L. SCHULMAN AND J.H. SINFELT  
(1959)

Estos autores hacen un estudio del cambio en la composición de los hidrocarburos individuales (heptano) y la nafta global (sobre un rango de condiciones de operación utilizadas en los procesos Ultraforming y Powerforming) con el fin de dar una interpretación cinética más detallada de las reacciones de reformación.

Los resultados experimentales han mostrado como el tipo de

hidrocarburo, el número de átomos de carbono y las variables del proceso afectan las reacciones de reformación.

El patrón de reacción para este modelo es el siguiente:



Un modelo para este patrón comprende un juego de ecuaciones diferenciales que describen la velocidad de cada reacción en términos de la composición y condiciones de reacción.

Las ecuaciones de velocidad dan la conversión de cada parafina de 1 a 10 átomos de carbono de los naftenos de 6 a 10 átomos de carbono y de cada uno de los aromáticos de 6 a 10 átomos de carbono.

Además el autor también considera que las ecuaciones de velocidad son de pseudo primer orden con respecto a la concentración de hidrocarburos expresada como mol de hidrocarburo/moltotal de hidrocarburo alimentado.

Las cinéticas son expresadas para cada una de las etapas de reacción a una temperatura  $T=496 \text{ }^{\circ}\text{C}$  y una relación  $\text{H}_2/\text{HC} = 5.0$ .

Las constantes para cada una de las etapas es el coeficiente en la ecuación de velocidad expresada en la forma:

$$\frac{dR}{d(A/MSV)} = -k R$$

donde : A/MSV= actividad/espacio velocidad

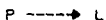
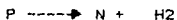
R= mol de HC/mol de HC alimentado

Finalmente las ecuaciones para todas las etapas de reacción se combinan en 20 ecuaciones diferenciales las cuales conforman el modelo matemático.

#### B) R.B. SMITH (1959)

Esta representación involucra un modelo simplificado que nos permite optimizar las condiciones de operación de una unidad de reformación.

Se consideran cuatro reacciones principales que ocurren en la reformación

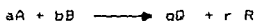


La mezcla compleja se idealiza en tanto que cada una de las tres clases de hidrocarburos se representa por un simple compuesto teniendo las propiedades promedio de cada una de las clases de hidrocarburo.

Este autor considera al modelo como si fuera homogéneo, aunque

las reacciones químicas mencionadas anteriormente son catalizadas heterógeneamente.

En general para la reacción



tendremos la siguiente ecuación de velocidad:

$$\frac{dN_A}{dVr} = K_f P_A^a P_B^b - K_r P_Q^q P_R^r$$

donde:

Vr=velocidad espacial inversa lbscat/lbmolalim./hr

Na=relación molar lbmol/lbmol de alimentación

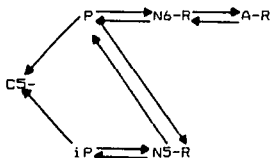
Sobre la base de esta ecuación se representa la aparición y desaparición de cada una de las familias de hidrocarburos. Podemos también establecer el cambio de temperatura mediante el balance de energía en el cual aparece también la velocidad de reacción.

#### C) J.HENNINGSSEN AND M. BUNDEGAAR - NIELSON (1970)

En esta publicación se proporciona una manera más de tratar el proceso de reformación catalítica. A diferencia de los trabajos mencionados anteriormente éstos autores consideran que los naftenos N5- y N6 reaccionan de acuerdo a patrones bastante

diferentes.

Presentan un modelo aplicado al hidrocarburo CB el cual se muestra en el esquema siguiente:



N6-R alquilociclohexano

N5-R alquilociclopentano

A-R alquilaromático

Las velocidades de reacción se representan por una cinética de primer orden para los hidrocarburos, para algunas de las reacciones que se llevan a cabo éstas son inversamente proporcionales a la presión parcial de hidrógeno elevada a alguna potencia.

Con estas consideraciones se puede formar un juego de ecuaciones diferenciales que describan los perfiles de concentración y temperatura en el sistema de reacción de la reformación.

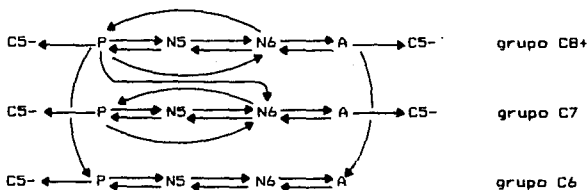
d) MICHAEL P. RAMAGE, KENNETH R. GRAZIANI AND F.J. KRAMBECK  
(1980)

En este modelo la cinética de reformación se describe utilizando

grupos de 13 hidrocarburos dados a continuación:

<u>NUMERO DE CARBONO</u>	<u>NAFTENO 6 CARBONOS</u>	<u>NAFTENO 5 CARBONOS</u>	<u>PARAFINAS</u>	<u>AROMATICOS</u>
C8+	C8+ciclohexanos	C8+ciclo-pentanos	C8+parafina	C8+aromáticos
C7	metilciclohexano	C7ciclo-pentano	heptanos	tolueno
C6	ciclohexano	m-ciclo-pentano	hexanos	benceno
C5-			hidrocarburo	C5-

El sistema de reacción que define las interconversiones entre los 13 grupos se muestra en la figura siguiente:



Este esquema de reacción es el resultado de estudios cinéticos sobre componentes puros. Incluye las reacciones de reformación de

hidrodesintegración ciclización, isomerización de cíclicos y deshidrogenación.

E) JIANG BINGNAN, LIN PEIZI, LIU WEICHENG AND ZHANG YINGZHEN

El propósito principal de este artículo es presentar un modelo matemático que describa el esquema de reacción para el n-heptano éste especialmente establecido para las reacciones de hidrodesintegración y aromatización.

Los postulados en los cuales se basa el esquema de reacción son los siguientes:

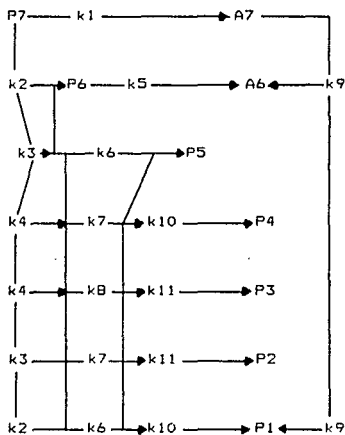
Los diferentes grupos de hidrocarburos se conjuntan de acuerdo al número de átomos de carbono.

La influencia de la presión de hidrógeno sobre las reacciones de hidrodesintegración y aromatización es insignificante, tomando en cuenta el exceso de hidrógeno. Así pues las velocidades de reacción son tratadas como reacciones pseudomonomoleculares, para los hidrocarburos correspondientes.

Solo un enlace carbono - carbono se rompe en una etapa de reacción durante la desintegración de hidrocarburos.

El esquema global de reacción se muestra en la figura siguiente:





Donde P7, P6, P5, P4, P3, P2, P1, A7, A6 corresponden a heptano, hexano, pentano, butano, propano, etano, metano, tolueno, y benceno respectivamente y las K's de 1 a 10 representan la aparición de un determinado compuesto.

El trabajo global de reacción se puede representar de la siguiente manera:

$$\frac{d}{dt} [P7] = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4) P7$$

$$\frac{dP_6}{dt} = K_2 P_7 - (K_5 + K_6 + K_7 + K_8) P_6$$

$$\frac{dP_5}{dt} = K_9 P_7 + K_6 P_6 - (K_{10} + K_{11}) P_5$$

$$\frac{dP_4}{dt} = K_4 P_7 + K_7 P_6 + K_{10} P_5$$

$$\frac{dP_3}{dt} = K_4 P_7 + 2 K_8 P_6 + K_{11} P_5$$

$$\frac{dP_2}{dt} = K_9 P_7 + K_7 P_6 + K_{11} P_5$$

$$\frac{dP_1}{dt} = K_2 P_7 + K_6 P_6 + K_{10} P_5 + K_0 A_7$$

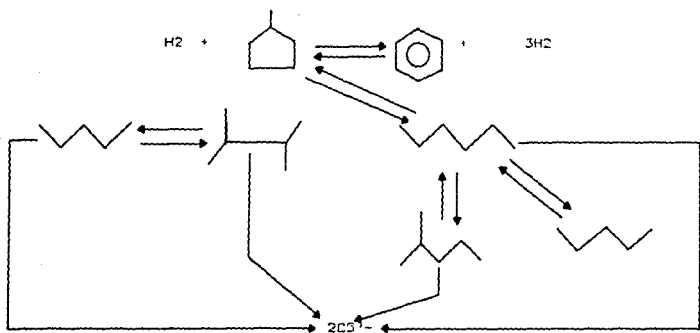
$$\frac{dA_7}{dt} = K_1 P_7 - K_0 A_7$$

$$\frac{dA_6}{dt} = K_5 P_6 + K_0 A_7$$

F) G.B. MARIN AND G.F. FROMENT

En este artículo se reporta un estudio detallado de la cinética de reformación de hidrocarburos C<sub>6</sub> en presencia de la desactivación del catalizador y la deposición de coque.

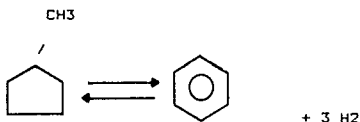
En la siguiente figura se muestra el esquema global de reacción resultado del estudio extensivo de los mecanismos que siguen las reacciones:



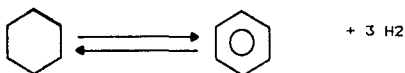
## 2.2 COMPARACION DE LOS MODELOS CINETICOS.

Hemos podido observar que existen marcadas diferencias en cada uno de los modelos tratados anteriormente. Una de las principales diferencias entre ellos es la distinción de los compuestos nafténicos N5 y N6.

Tal distinción está basada en el efecto sobre la velocidad de la siguiente reacción:



la cual para llevarse a cabo necesita tanto sitios metálicos como sitios ácidos haciendo que ésta sea mucho más lenta en comparación con la reacción:



que sólo ocupa sitios metálicos para llevarse a cabo.

Debido a la diferencia en la rapidez de velocidad entre éstas dos reacciones se tiene una fuerte repercusión desde el punto de vista energético en el funcionamiento del sistema de reacción, debido a que diferencias en contenido de compuestos N5 y N6 trae

como consecuencia diferentes caídas de temperatura en el sistema. Existen además distintas maneras de tratar al proceso de reformación de naftas debido a las consideraciones y simplificaciones que hacen cada uno de los autores. Sin embargo observamos que es posible modelar con cualquiera de éstos el sistema de reacción.

### 2.3 MODELO CINETICO PROPUESTO.

Un modelo cinético ideal describe cada uno de los pasos de reacción incluyendo todos los pasos intermedios que pueden involucrar la formación de trazas de componentes.

Sin embargo la mayoría de los modelos, no toman en cuenta esta idealidad debido a la falta de datos o por evitar mayores complicaciones. Esta es una de las razones por la que han aparecido diversos modelos con grados de complejidad diferentes.

En el caso de la reformación de naftas un gran número de componentes hace al modelo excesivamente complicado. Así pues la decisión de utilizar un modelo complicado o no, queda sujeto a la cantidad de información con que se cuenta.

El modelo propuesto para este trabajo es una extensión del modelo de Krane bajo las siguientes consideraciones:

En la actualidad se dispone de análisis de naftas desglosados por familias que permiten ahora contrastar este modelo propuesto con la operación de las reformadoras.

La hidrodeseintegración de nafténicos y aromáticos es insignificante por lo que se desprecian las reacciones de estos en el proceso.

Se utilizaron las constantes de velocidad del modelo de Krane para establecer una forma generalizada de Arrhenius para el coeficiente de velocidad, de acuerdo al tratamiento siguiente:

$$K_0 = A_0 \text{EXP}(- E_a/RT_0) \quad T_0 = \text{temperatura de referencia}$$

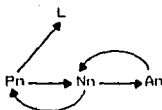
$$K_T = A_0 \text{EXP}(- E_a/RT) \quad T = \text{Cualquier temperatura}$$

Al dividir la primera ecuación entre la segunda obtenemos :

$$\frac{K_T}{K_0} = \text{EXP} \left( \frac{E_a}{RT} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right)$$

Por otro lado los coeficientes cinéticos se corrigen con respecto a la relación H<sub>2</sub>/HC a la cual el proceso se este llevando a cabo. La rapidez de las reacciones de isomerización de n-parafinas es semejante a la de las i-parafinas, por tanto este último tipo de reacción no se considera y la variación de la composición de éstos se encuentra englobada en la familia de los grupos de hidrocarburos parafínicos.

Como resultado de estas consideraciones el esquema global de reacción para nuestro modelo es el siguiente:



$n$  = No. de átomos de carbono.

$1 \leq n \leq 10$  para parafinas

$6 \leq n \leq 10$  para nafténicos

$6 \leq n \leq 10$  para aromáticos

A través de éste se pueden establecer las ecuaciones de velocidad que más tarde se utilizarán para describir los perfiles de concentración y temperatura.

Se puede considerar que la mayoría de los modelos cinéticos descritos anteriormente se encuentran incluidos en el modelo que se propone dado que las reacciones que transcurren son prácticamente las mismas y los compuestos particulares o pseudocomponentes que lo conforman también pertenecen a este.

## **CAPITULO III**

### **MODELO MATEMATICO**

Los reactores de lecho fijo son más ampliamente utilizados en la industria química que cualquier otro tipo básico de reactor. Esta es una de las razones por las cuales es importante considerar el planteamiento involucrado en el diseño y simulación de éstos.

Esta tarea trae consigo el utilizar información de la velocidad de reacción para predecir la composición y temperatura del efluente del reactor para determinados parámetros de diseño.

El problema de la simulación puede ser aproximado en varios niveles de sofisticación utilizando diferentes modelos matemáticos aplicados a los reactores de lecho fijo.

En la mayoría de los casos de interés industrial no es posible obtener una solución analítica para los modelos más simples aun considerando éstos operando en forma isotérmica.

Sin embargo se pueden emplear procedimientos numéricos para predecir las composiciones del efluente sobre la base de diferentes modelos.

A continuación consideramos las ecuaciones fundamentales que deben presentar todos los reactores de lecho fijo bajo diferentes restricciones de energía.

#### **3.1 CLASIFICACION DE LOS MODELOS DE REACTORES DE LECHO FIJO**

Los reactores de lecho fijo de tipo cilíndrico pueden ser clasificados desde el punto de vista del número de coordenadas utilizadas en las ecuaciones para describir el modelo.



EL MODELO UNIDIMENSIONAL toma en cuenta las variaciones en la composición y temperatura en la coordenada axial (longitud del reactor) mientras que los MODELOS BIDIMENSIONALES toman en cuenta éstas variaciones de las propiedades en las direcciones axial y además la radial.

Así pues otra clasificación en adición a la anterior se basa en la manera en la cual uno puede visualizar la reacción que se distribuye en el lecho catalítico.

En este sentido los modelos se consideran como PSEUDOHOMOGENEOS Y HETEROGENEOS.

En los modelos pseudohomógenos se considera que la reacción tiene lugar a través de todo el volumen del reactor y no localizada en la superficie del catalizador. Los modelos heterógenos explícitamente toman en cuenta la presencia del catalizador sólido y se hace necesario establecer las ecuaciones de conservación (balances de materia y energía) para las dos fases: la sólida y la gaseosa.

Así pues dependiendo de la exactitud de la información requerida uno puede utilizar cualquier combinación de estos modelos.

### **3.2 MODELO PSEUDOHOMOGENEO UNIDIMENSIONAL**

Este modelo asume que los gradientes de concentración y temperatura sólo ocurren en la dirección axial, además el único

mecanismo que opera en esta dirección es el flujo global por si mismo. Las ecuaciones de conservación considerando régimen estacionario se pueden escribir de la siguiente manera:

$$- U_s \frac{dC_A}{dz} = \rho_B R_A \quad 3.1$$

$$U_s C_p \frac{dT}{dz} = \rho_B R_A (-\Delta H_A) - 4 U_s (T - T_w) \quad 3.2$$

$$\frac{-dPt}{dz} = \frac{2f}{g} \frac{\rho_B U_s}{D_p} \quad 3.3$$

Observamos que en nuestras ecuaciones anteriores existe una dependencia entre ellas, por tanto la solución la podemos obtener mediante la integración simultánea, con las condiciones iniciales:

$$z = 0$$

$$C_A = C_{A0}$$

$$T = T_0$$

$$P_t = P_{t0}$$

Este modelo ha sido utilizado en una gran mayoría de estudios hasta ahora, debido a que presenta grandes ventajas en el tratamiento de sistemas complejos de reacción, obteniendo con ello resultados satisfactorios en la simulación.

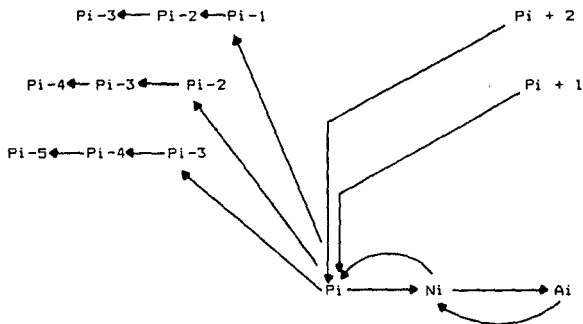
La reformación catalítica de naftas es un sistema complejo de reacción y es posible establecer su modelamiento utilizando éste esquema.

La información que se puede obtener con este modelo es suficiente para diagnosticar el estado del proceso, de tal manera que es innecesario utilizar un modelo más sofisticado.

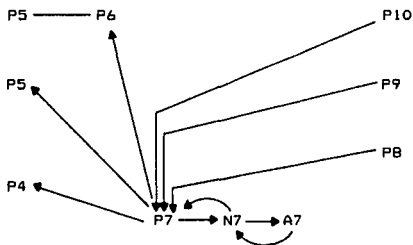
### 3.3 MODELAMIENTO DEL REACTOR DE REFORMACION CATALITICA DE NAFTAS.

#### 3.3.1 ESQUEMAS DE REACCION.

Una representación del sistema de reacción del proceso de reformación catalítica de naftas mediante el modelo cinético propuesto puede ser el siguiente:



Observamos que la reacción de hidrodeseintegración puede llevarse a cabo mediante 2 mecanismos simultáneos de reacción, en serie y paralelo. Este último es consecuencia de la producción de nuevos compuestos ligeros que tienden a hidrodeseintegrarse nuevamente. A manera de ejemplo consideramos los compuestos con 7 átomos de carbono :



Podemos notar que la reacción de hidrodeseintegración tiene bastante importancia, en éste caso puede generar el compuesto base a partir de compuestos más pesados o puede desaparecerlo en compuestos más ligeros.

Por lo que respecta a las reacciones restantes (deshidrociclización, deshidrogenación) se llevan a cabo en forma consecutiva.

Esquemas similares se presentan para hidrocarburos con un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 10 e hidrocarburos ligeros.

### 3.3.2 BALANCE DE MATERIA

La representación del balance de materia para el proceso de reformación catalítica de naftas se puede establecer por medio de la ec.3.1 con algunas modificaciones:

$$- U_s \frac{dC_A}{dz} = \rho_B R_A$$

Al considerar  $U_s = \text{constantes}$  y además  $V = Az$  podremos expresar la ecuación anterior de la siguiente manera:

$$- U_s \frac{d C_A}{d(V/A)} = \rho_B R_A$$

$$- U_s A \frac{d C_A}{d V} = \rho_B R_A$$

Al considerar la siguiente relación para la densidad del lecho :

$$W = \rho_B V$$

$$- U_s A \frac{d C_A}{d W} = R_A$$

La fracción Mol de A y el flux molar por medio de las siguientes relaciones:

$$Y_A = C_A / C \quad F = U_s A C$$

tendremos:

$$\frac{d Y_A}{d(W/F)} = R_A$$

Si ahora se considera la velocidad definida por KRANE y además incluimos en la constante los efectos de la presión y temperatura a la cual esta definido este coeficiente se obtendrá:

$$R_A = K Y_A$$

esta se puede sustituir en la ecuación de balance de materia considerando los moles totales de hidrocarburo (NHC) alimentado y obtener:

$$\frac{dN_{HC}/NO}{d(W/F)} = R = K \frac{N_{HC}}{N_0}$$

Ahora bien el balance general (ec.3.6) aplicado al sistema de reacción de la reformación de naftas, se puede escribir a continuación, donde los números expresados en los  $K'_{ij}$ s representan el tipo de reacción 1-deshidrociclización, 2-deshidrociclización reversible, 3-deshidrogenación, 4-deshidrogenación reversible, 5- hidrodesintegración.

**Parafinas.**

$$\frac{d P_n}{d(W/F)} = - K_{5,j} P_n + K_{1,j} P_n + K_{2,j} N_n \quad 3.6a$$

$j$ = dependiendo de la reacción de reformación de que se trate puede tomar valores de 1 a 19

n = No. de átomos de carbono, en el caso de parafinas  
toma valores de 1-10

#### Nafténicos.

$$\frac{d_{Nn}}{d(w/r)} = -K_{4,j} P_n + K_{1,j} P_n + (K_{3,j} + K_{2,j}) N_n \quad 3.6b$$

j = también depende de la reacción de reformación

n = No. de átomos de carbono, para este tipo de  
compuestos toma valores de 6 a 10

#### Aromáticos.

$$\frac{d_{An}}{d(w/r)} = K_{3,j} N_n - K_{4,j} A_n \quad 3.6c$$

j = valor que depende de la reacción de reformación

n = No. de átomos de carbono, para éstos compuestos  
varía 6 a 10

### 3.3.3 BALANCE DE ENERGIA

Los gradientes de temperatura en la dirección axial puede representarse por medio de la ec. 3.2 . La aplicación de ésta, al

proceso adiabático de reformation puede escribirse de la siguiente manera:

$$U_s C_A C_{p_A} \frac{dT}{dz} = \rho_B R_A (-\Delta H_A)$$

Esta ecuación la podemos representar en términos del espacio velocidad para lo cual realizamos las siguientes modificaciones:

$$U_s A C_A C_{p_A} \frac{dT}{dV} = \rho_B R_A (-\Delta H_A)$$

$$F Y_A C_{p_A} \frac{dT}{dV} = \rho_B R_A (-\Delta H_A)$$

Ahora bien si se considera la fracción mol como los moles alimentados/mol total alimentado la expresión anterior puede quedar de la forma siguiente :

$$F N_A C_{p_A} \frac{dT}{dV} = \rho_B R_A (-\Delta H_A)$$

siendo  $F$  = moles alimentados/hr

$N_A$  = moles de A/moles alimentados

Si ahora hacemos un rearrreglo considerando que  $W = B V$  tendremos la siguiente expresión para el balance de calor:



$$N_A C_{p_A} \frac{dT}{d(V/F)} = R_A (-\Delta H_A)$$

Al considerar todas las reacciones que ocurren para los hidrocarburos en el sistema de reacción de la reformación, es necesario considerar la contribución calorífica de cada una de ellas al balance global de energía de tal manera que podemos establecer la siguiente ecuación :

$$N_T C_p \frac{dT}{d\tau} = \sum_{i=1}^n R_i (-\Delta H_i)$$

donde  $\tau$  = nos representa el recíproco del espacio velocidad molar

Las ecuaciones 3.6 a,b,c y ésta última (3.7) conforman el modelo pseudohomógeno unidimensional que representa el sistema de reacción de la reformación catalítica de naftas.

## CAPITULO IV

### DESARROLLO DEL MODELO

La simulación del sistema de reacción del proceso de reformación de naftas radica en la solución de las ecuaciones de conservación, referidas únicamente al balance de materia y energía, debido a que con el objeto de simplificar el análisis del sistema de reacción se ha asumido que la caída de presión a través de éste es insignificante, por esta razón no se considera el balance de momento como una ecuación más a solucionar.

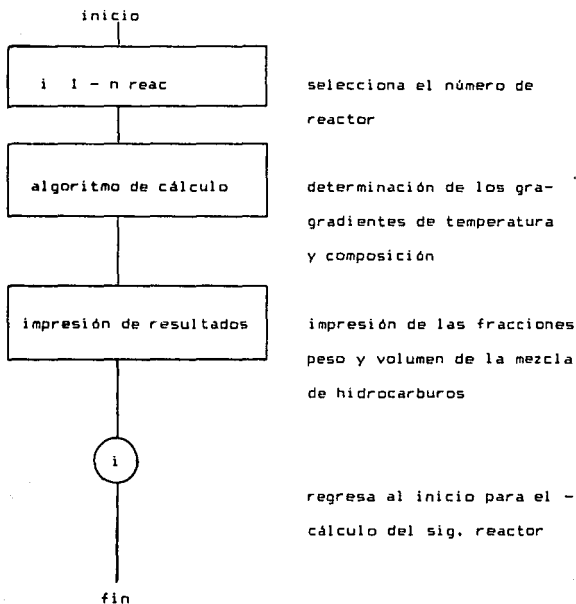
La solución de éste sistema se puede lograr mediante la aplicación de un método numérico el cual se apoya en el cálculo de los parámetros cinéticos y termodinámicos necesarios para la integración.

#### **4.1 DESCRIPCIÓN DEL MODELAMIENTO DEL REACTOR.**

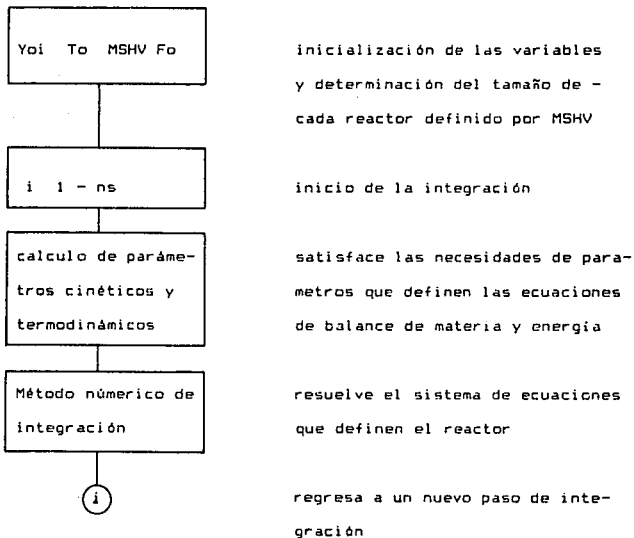
La solución de las ecuaciones que representan el sistema de reacción del proceso de reformación se realiza por medio del procedimiento siguiente, el cual involucra el cálculo de los parámetros cinéticos y termodinámicos necesarios que definen estas ecuaciones.

El diagrama de flujo simplificado para la simulación de éste sistema se muestra a continuación:

DIAGRAMA DE FLUJO



### ALGORITMO DE CALCULO



Al referirse al diagrama de flujo anterior notamos la importancia de conocer las características del sistema de reacción (No. de reactores, cantidad y distribución del catalizador, flujo de alimentación y  $H_2$  /HC) para poder delimitar el tamaño de cada uno de los reactores.

Una vez hecha ésta delimitación es posible conocer la frontera a la cual llegará la integración de cada uno de éstos

El método de RUNGE - KUTTA se utiliza para éste fin ayudado de los parámetros cinéticos y termodinámicos (coeficientes cinéticos, calor específico, calor de reacción) necesarios.

#### 4.2 METODOS DE RUNGE KUTTA.

La solución de una ecuación diferencial a través de una expansión directa de Taylor, generalmente no es práctica, si las derivadas de orden mayor que uno se conservan. Sin embargo es posible desarrollar procedimientos de un sólo paso, los cuales involucran evaluar derivadas de primer orden, produciendo resultados equivalentes en exactitud a las fórmulas de Taylor de orden mayores. Estos algoritmos son los llamados métodos de integración RUNGE - KUTTA (21). En el caso de las aproximaciones para 2º, 3º y 4º orden requiere de la estimación de  $f(x, y)$  a 2, 3 y 4

valores de  $x$  respectivamente en el intervalo  $x_i \times x_{i+1}$ .

La fórmula general para estos métodos se puede escribir de la siguiente manera:

$$Y_{n+1} = Y_n + \sum_{j=1}^n w_j K_j \quad 3.8$$

con  $w_j$  coeficiente de ponderación a ser determinado como el número de sustituciones  $f(x,y)$  y  $K_i$  satisfaciendo la secuencia explícita:

$$K_i = h f(x_n + C_i h, Y_n + \sum_{j=1}^{i-1} a_{i,j} K_j) \quad 3.9$$

$$K_1 = hf(x_n, y_n)$$

$$K_2 = hf(x_n + C_2 h, y_n + a_{21} K_1) \quad 3.10$$

$$K_3 = hf(x_n + C_3 h, y_n + a_{31} K_1 + a_{32} K_2) \dots \text{etc.}$$

Se observa que los parámetros  $w_j$   $K_j$   $C_i$  tienen que ser determinados y cada uno de los juegos especificará los puntos  $(x,y)$  a la que  $f(x,y)$  es evaluada, así que el cálculo de  $y_{n+1}$  desde  $y_n$  es necesario evaluar  $f(x,y)$  entre los puntos  $x_n$  y  $x_{n+1}$ . Por otro lado la determinación de los coeficientes  $w_j$ ,  $C_j$ , y  $a_{ij}$  son efectuados por una aproximación a las series de Taylor, es decir la expansión de las ecuaciones 3.8 y 3.9 con las series de

Taylor de n-ésimo orden resulta en un determinado proceso de Runge Kutta de n-ésimo orden.

Como resultado de las observaciones hechas sobre el orden del método se ha encontrado que a medida que éste crece se mejora la exactitud.

El método de Runge Kutta (21) se puede extender para resolver un sistema de  $m$  ecuaciones diferenciales. Por tanto las ecuaciones 3.8 y 3.9 expresadas para  $m$  variables son las siguientes:

$$Y_{n+1,m} = Y_{n,m} + \sum_{i=1}^n w_i K_{i,m}$$

.

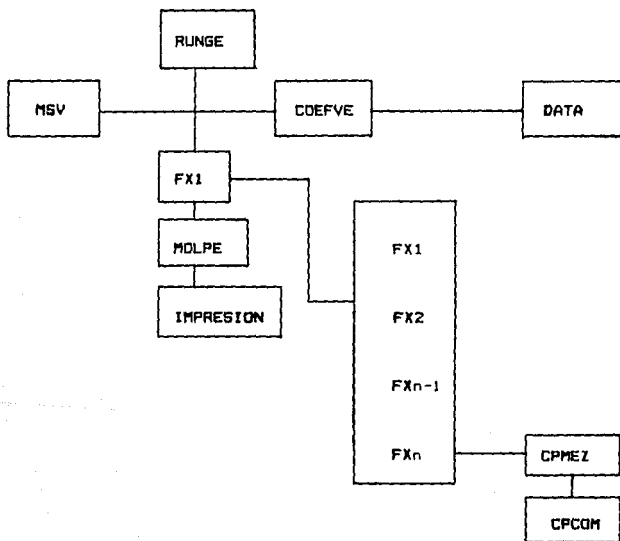
$$K_{i,m} = h \left( x_{n,m} + c_i h, Y_{n,m} + \sum_{j=1}^{i-1} a_{i,j} K_{j,m} \right)$$

$$c_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots$$

En donde también los coeficientes  $w_j$ ,  $c_j$  y  $a_{i,j}$  se determinan de la misma manera que para una sola ecuación.

#### 4.3 ESTRUCTURA DEL SIMULADOR DEL SISTEMA DE REACCION DEL PROCESO DE REFORMACION DE NAFTAS

El siguiente diagrama de bloques corresponde a la lógica de cálculo del programa de computo para la simulación del proceso de reformación catalítica de naftas. Este programa esta escrito en fortran 77 y el listado de éste se encuentra en el apéndice.



El contenido del programa principal y cada una de las subrutinas se describe a continuación:



RUNGE - Este elemento se refiere al programa principal y su función es inicializar los parámetros que intervienen en cada uno de los subprogramas.

Homogeneizar el tamaño de paso al reiniciar la integración de cada uno de los reactores que conforman el sistema de reacción.

Utiliza el método numérico de solución de ecuaciones diferenciales de RUNGE - KUTTA de 4º orden para la solución.

MSV - En esta subrutina se calcula el punto final de integración para cada reactor utilizando el flujo molar la cantidad y distribución del catalizador.

COEFVE - Este subprograma se utiliza para determinar los coeficientes de velocidad del sistema de reacción a cualquier temperatura, en base a los coeficientes de velocidad de KRANE (8) (los cuales están establecidos a una temperatura de referencia) y EA de Henningsen (19) para cada tipo de reacción.

DATA - Un bloque de almacenamiento de los datos de coeficientes de velocidad, EA para cada reacción, además de los Cp's para cada componente.

FX1 - En éste elemento se almacenan todas las ecuaciones diferenciales que comprenden el balance de materia (para los hidrocarburos e hidrógeno) y energía para el sistema de reacción.

CPMEZ - Se establece el calor específico de la mezcla, con ayuda del calor específico de cada componente.CPCOMP

MOLPE - Al final de la integración es importante establecer la fracción peso de cada uno de los componentes lo cual se puede lograr por medio de este programa.

IMPRESION - Se imprimen los resultados de la integración en términos de la fracción peso.

CAPITULO V  
RESULTADOS

Los parámetros necesarios (datos de operación) para efectuar la simulación del proceso de reformación de naftas se tomaron directamente en la planta de la refinería de Tula, Hgo. Por otro lado también se tomaron muestras de la carga y reformado con el fin de caracterizarlas.

Estas muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases HEWLETT PACKARD con una columna específica para determinar parafinas, nafténicos y aromáticos (P N A) en forma desglosada por familia

Las pruebas del simulador se efectuaron mediante 2 series de 3 muestras cada una presentando las siguientes características:

MUESTRA	SERIE No. 1			SERIE No. 2		
	M11	M12	M13	M21	M22	M23
TIEMPO DE OPERACION (DIAS)	47	102	381	69	97	160
CATALIZADOR	REGENERADO 1			REGENERADO 2		

Se observa en ésta tabla que las muestras fueron tomadas a diferentes tiempos de operación y diferente condición del catalizador con el fin de tener un punto de referencia para poder conocer el comportamiento fisicoquímico de las reacciones de reformación.

La nomenclatura que se utilizará para la identificación de las muestras es la siguiente:

$M_{i,j}$ , donde M= Muestra  
i= Serie  
j= No. de Muestra

### 5.1 INFORMACION REQUERIDA PARA LA SIMULACION.

Los datos necesarios y suficientes para efectuar una simulación son los siguientes:

Temperatura de entrada para cada reactor (9K)

Relacion Mol H2 / HC  
 Flujo Volumetrico (bbl/día)  
 Composición de la carga expresada en  
 fracción mol y desglosada por familia  
 Configuración del sistema de reacción  
 Distribución del catalizador  
 Presión de operación

En la tabla 5.1.1 se muestran las condiciones de operación para cada una de las muestras tratadas. En ésta se observa que no existen diferencias significativas en cuanto a la operación de la planta.

TABLA No. 5.1.1  
 DATOS DE OPERACION

MUESTRA	M11	M12	M13	M21	M 22	M23
Temperatura de entrada en cada reactor K	763	763	768	765	765	763
H2 / HC, Mol/Mol	6.17	6.30	6.17	7.00	7.50	7.30
Q, Bbl/día	22567	22487	22970	24558	21922	25436
Presión, Lb/in2	206	206	206	206	206	206

Los datos de composición (expresados en fracción mol) de las muestras para cada familia estan tabulados en la tabla No. 5.1.2.

TABLA No. 5.1.2 COMPOSICION DE LA ALIMENTACION

COMPUESTO PARAFINA	FRACCION (MOL)					
	M11	M12	M13	M21	M22	M23
P-10	0.0279	0.0405	0.0494	0.0506	0.049	0.0499
P- 9	0.0866	0.1012	0.0812	0.1	0.0955	0.098
P- 8	0.1426	0.1317	0.1064	0.121	0.1321	0.1497
P- 7	0.1652	0.1404	0.0987	0.1315	0.1341	0.1607
P- 6	0.1448	0.137	0.1508	0.1238	0.1095	0.1149
P- 5	0.137	0.1188	0.1049	0.1181	0.1214	0.0257
NAFTENICOS						
N-10	0	0	0	0	0	0
N- 9	0.0937	0.046	0.0509	0.0527	0.053	0.0561
N- 8	0.0461	0.0394	0.0324	0.0469	0.0409	0.0506
N- 7	0.0718	0.0648	0.0493	0.0573	0.062	0.072
N- 6	0.0484	0.0479	0.0435	0.0441	0.0415	0.0478
AROMATICOS						
A-10	0.0055	0.0059	0.0094	0.0081	0.0073	0.0103
A- 9	0.0213	0.0386	0.0431	0.0497	0.0459	0.0442
A- 8	0.0346	0.0416	0.0555	0.0518	0.0658	0.0713
A- 7	0.0344	0.0349	0.0272	0.0324	0.032	0.0389
A- 6	0.0103	0.0113	0.0126	0.0121	0.009	0.0099

## 5.2 ANALISIS DE RESULTADOS

En las figuras No. 5.2.1 a 5.2.5 se presentan los perfiles de concentración para la mezcla de hidrocarburos de la nafta y temperatura en cada uno de los reactores del sistema de reacción expresados para la muestra M11 .

De acuerdo al modelo cinético propuesto se considera que las principales reacciones que contribuyen a la reformación son las siguientes:

- 1.- Deshidrogenación de Naftenos
- 2.- Deshidrociclización de Parafinas
- 3.- Hidrodesintegración de Parafinas

El comportamiento del sistema de reacción es posible explicarlo en términos de estas 3 reacciones tanto para la composición como para la temperatura, para lo cual en la figura No. 5.2.6 se presenta el comportamiento cinético de estas 3 reacciones con la temperatura para una familia de compuestos hidrocarburos en particular ( hidrocarburos C7 ). En esta figura se observa que la rapidez de la reacción de aromatización predomina sobre las reacciones principales restantes, a cualquier temperatura.

También se puede apreciar que la diferencia en la rapidez de reacción de la hidrodesintegración y deshidrociclización a mayor temperatura, además de que también existe la posibilidad de una mayor rapidez de la reacción de hidrodesintegración a más grandes temperaturas dado que la pendiente de esta es mayor (55 000 cal/mol).

Estas observaciones pueden dar la explicación del comportamiento del sistema de reacción de la reformación de naftas.

Por tanto al referirnos a la gráfica de producción de aromáticos se puede observar, que esta producción es mayor en el primer reactor en comparación con el total de ella, la proporción es la

siguiente ( R1:R2:R3 47:32:21 ) lo cual se le atribuye a la presencia de una gran cantidad de naftenos provenientes de la carga y la mayor rapidez de reacción que presenta la reacción de deshidrogenación (figura 5.2.6) con respecto a las 2 reacciones principales restantes.

De manera similar la desaparición de los compuestos nafténicos sigue el comportamiento de los aromáticos. En el primer reactor la desaparición es mayor que en los restantes reactores ( R1:R2:R3 60:27:13 ).

Por lo que toca a la producción de ligeros presentan el siguiente comportamiento a lo largo de los 3 reactores (R1:R2:R3 17:32:51) lo cual manifiesta un incremento en la velocidad de esta reacción de reactor a reactor.

Respecto al comportamiento térmico del sistema de reacción ( figura 5.2.5 ) se puede apreciar una mayor disminución de la temperatura en el siguiente orden de posición de los reactores R1 R2 R3 debido al predominio de las reacciones endotérmicas al inicio del proceso.

En el primer reactor la rápida reacción de deshidrogenación, la gran cantidad de naftenos y la naturaleza endotérmica de ésta reacción contribuyen principalmente a la disminución de la temperatura en este reactor, lo cual trae como consecuencia la disminución de la rapidez de las reacciones de hidrodeseintegración y deshidrociclización (figura 5.2.6).

En los subsecuentes reactores la presencia de los compuestos nafténicos se ve disminuida, por tanto existe una menor disminución de la temperatura de reacción y de esta manera se favorecen principalmente las reacciones de hidrodeseintegración como se había mencionado anteriormente.

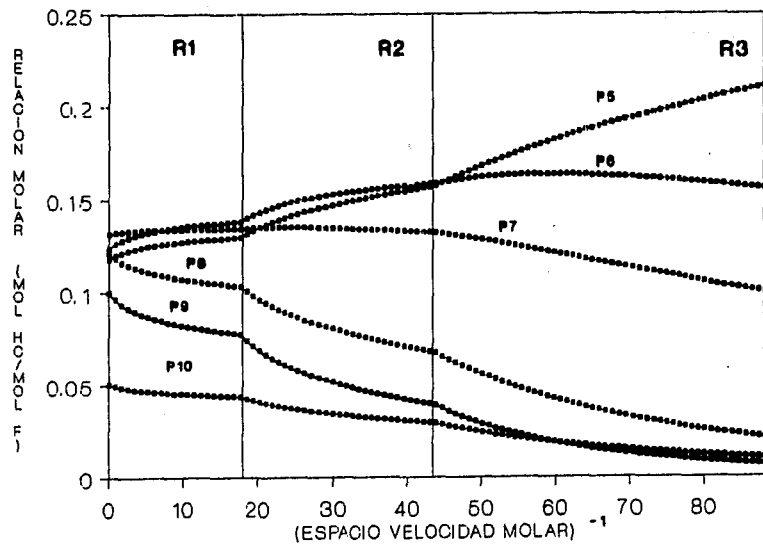


FIGURA No.5.2.1 VARIACION DE PARAFINAS



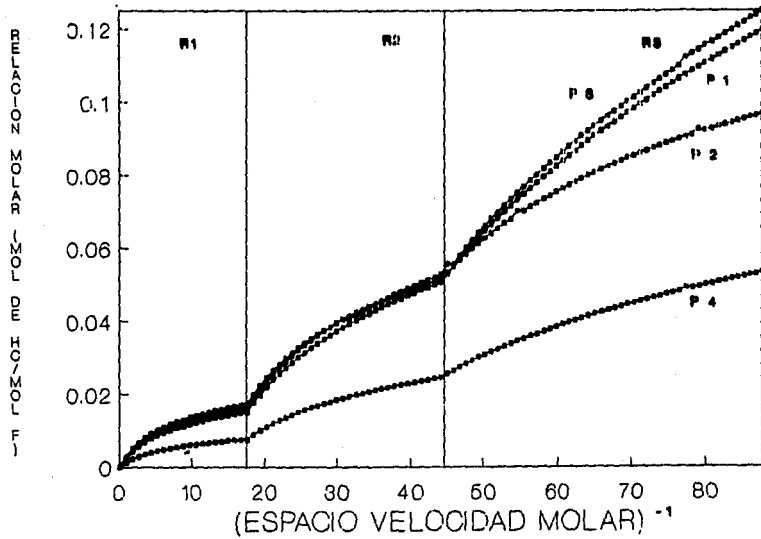


FIGURA No. 6.2.2 PRODUCCION DE LIGEROS

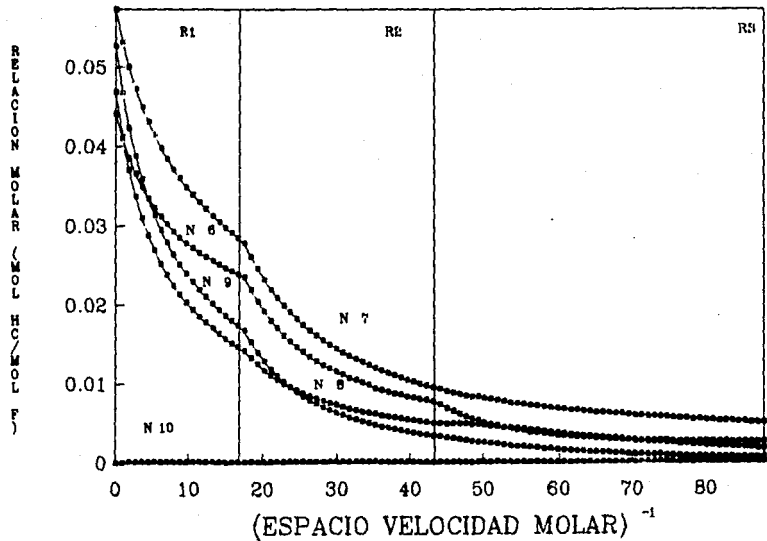


FIGURA No. 5.2.3 VARIACION DE NAFTENICOS

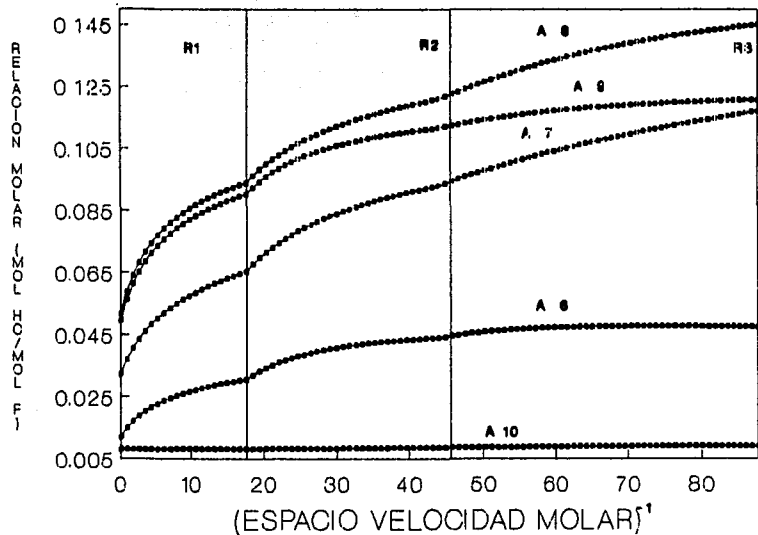
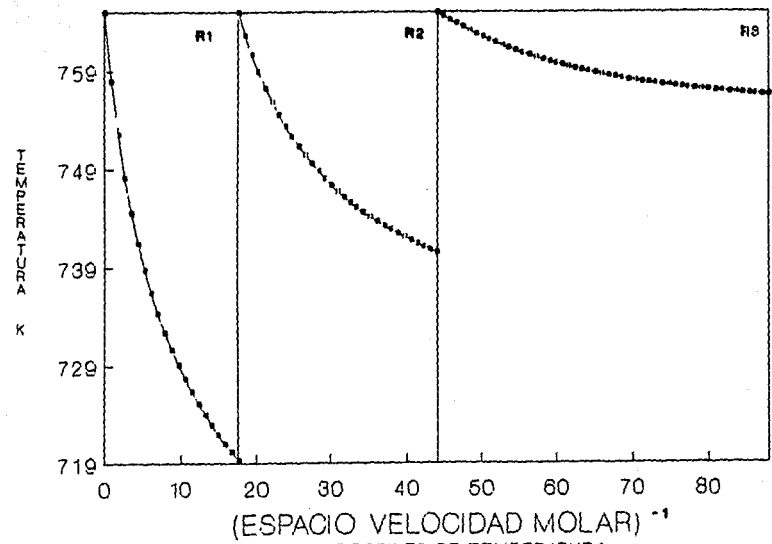


FIG. No. 5.2.4 PRODUCCION. DE AROMATICOS



(ESPACIO VELOCIDAD MOLAR) <sup>-1</sup>  
FIGURA No. 5.2.5 PERFILES DE TEMPERATURA

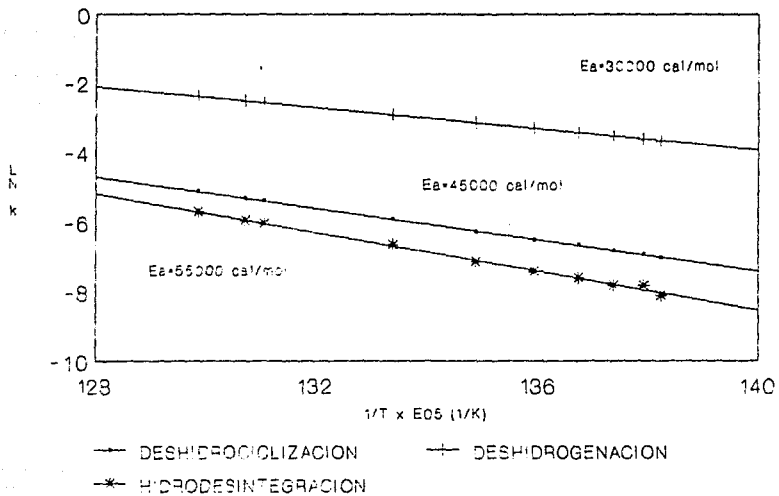


FIG.No 5 2 e GRAFICA TIPO ARRHENIUS DEL SISTEMA DE REACCION

Los resultados obtenidos por medio del simulador y el análisis cromatográfico de cada una de las muestras Mij del producto reformado en la planta se encuentran listados en las tablas 5.2.1 y 5.2.2 .

Ya que las muestras fueron recolectadas a diferentes tiempos en cada una de las series, el estado de desactivación del catalizador fue diferente. Por tal motivo en el simulador se tuvo que considerar un criterio de desactivación. Se adoptó emplear un factor menor o igual a uno, que multiplica las constantes de rapidez de reacción.

En la tabla siguiente se muestra el comportamiento presentado en el criterio de desactivación para cada una de las reacciones principales en cada una de las muestras Mij tratadas.

TABLA No. 5.2.3

Comportamiento del criterio lineal de desactivación para las reacciones de 1.- deshidrogenación, 2.- deshidrociclización, 3.- hidrodesintegración

Muestra Mij	Reacción	No. DE REACTOR		
		1	2	3
1,1	1	1.00	1.00	1.00
	2	1.00	1.00	1.00
	3	1.00	1.00	1.00
1,2	1	1.00	1.00	1.00
	2	1.00	1.00	1.00
	3	1.00	0.95	1.00
1,3	1	0.34	0.27	0.14
	2	0.34	0.27	0.14
	3	0.34	0.27	0.14

(continuación de la tabla No. 5.2.3

Muestra Mij	Reacción	No. DE REACTOR		
		1	2	3
2,1	1	1.00	1.00	1.00
	2	1.00	1.00	1.00
	3	0.20	1.00	1.00
2,2	1	1.00	1.00	1.00
	2	1.00	1.00	1.00
	3	0.20	1.00	1.00
2,3	1	1.00	0.50	0.67
	2	1.00	0.80	0.80
	3	0.04	0.90	1.00

En esta tabla se muestra como se intensifica la deactivación del catalizador con el tiempo de operación en cada reactor del sistema de reacción. Al referirse a las Mij muestras se observa que existe un lapso en el que mantiene la actividad del catalizador, sin embargo después de este se presenta la inhibición de la rapidez de reacción de las 3 principales reacciones, es decir los parámetros de actividad definidos toman valores menores a uno.

En las dos series de datos presentados podemos hacer las siguientes observaciones:

La actividad se mantiene un tiempo determinado (aproximadamente 100 días) y posteriormente la actividad disminuye.

Una vez que se presenta la deactivación la rapidez de las reacciones principales disminuye acentuándose en el orden de posición de los reactores.

Para la serie No.2 se presenta una mínima rapidez de la reacción de hidrodesintegración en todo el sistema, lo cual es deseable para este sistema de reacción.

Los resultados obtenidos para las muestras M1j (tabla 5.2.1 y 5.2.2 ) muestran consistencia con los resultados obtenidos mediante el análisis cromatográfico de planta.

La importancia relativa de la reformación de naftas en determinada instancia se traduce en la producción de aromáticos. De ésta manera el comportamiento en cuanto a este compuesto las Mij muestras presentan el siguiente esquema:

La producción de aromáticos en los primeros 4 meses se mantienen arriba de un 40% (%wt), sin embargo en los subsecuentes meses de operación la concentración cae abajo de éste nivel.

Esta disminución de la producción de aromáticos se puede explicar en base a la tabla 5.2.3 en donde la desactivación del catalizador es evidente en las muestras M13 y M23 (presentan mayores tiempos de operación).



TABLA No. 5.2.1 RESULTADOS DEL REFORMADO

COMPUESTO	REFORMADO SIMULADOR	REFORMADO PLANTA	REFORMADO SIMULADOR	REFORMADO PLANTA	REFORMADO SIMULADOR	REFORMADO PLANTA
<b>PARAFINA</b>			FRACCION PESO			
	M11	M11	M12	M12	M13	M13
P-10	0.0037	0.004	0.0052	0.0052	0.0357	0.0338
P- 9	0.0053	0.0096	0.0061	0.0105	0.0435	0.0419
P- 8	0.0434	0.053	0.042	0.0393	0.0456	0.0763
P- 7	0.146	0.1230	0.1317	0.0930	0.1215	0.1058
P- 6	0.1724	0.1836	0.1650	0.1430	0.1164	0.1409
P- 5	0.1772	0.1931	0.1627	0.2015	0.112	0.1528
<b>NAFTENICOS:</b>						
N-10	0.0004	0	0.0005	0	0.004	0
N- 9	0.0004	0.0029	0.0005	0.0032	0.0067	0.0187
N- 8	0.0025	0.0030	0.0024	0.0044	0.008	0.0117
N- 7	0.0092	0.0076	0.0082	0.0065	0.0214	0.0147
N- 6	0.0173	0.0162	0.0078	0.0081	0.0216	0.0199
<b>AROMATICOS</b>						
A-10	0.0227	0.020	0.0295	0.0329	0.0751	0.0795
A- 9	0.0982	0.0889	0.1411	0.1141	0.1338	0.105
A- 8	0.1404	0.1412	0.1376	0.1582	0.1129	0.1265
A- 7	0.1355	0.1165	0.1247	0.1206	0.0657	0.0786
A- 6	0.0338	0.0355	0.0337	0.0308	0.0242	0.0257
<b>CAIDA DE TEMPERATURA</b>						
DT1	39.60	42.00	39.70	39.00	25.00	25.00
DT2	23.00	22.00	28.00	23.00	17.00	17.00
M3	10.50	8.00	10.00	10.00	8.00	0.00

TABLA No. 5.2.2 RESULTADOS DEL REFORMADO

COMPUESTO	REFORMADO SIMULADOR M21	REFORMADO PLANTA M21	REFORMADO SIMULADOR M22	REFORMADO PLANTA M22	REFORMADO SIMULADOR M23	REFORMADO PLANTA M23
PARAFINA			FRACCION PESO			
P-10	0.0073	0.0197	0.0068	0.0288	0.0092	0.0358
P- 9	0.0071	0.0096	0.0067	0.0116	0.008	0.0309
P- 8	0.0424	0.0268	0.0439	0.0453	0.0557	0.0713
P- 7	0.1255	0.0842	0.1263	0.1063	0.1574	0.1318
P- 6	0.1518	0.1348	0.1457	0.1337	0.1613	0.1483
P- 5	0.1545	0.1720	0.1548	0.1535	0.0875	0.1487
NITGENICOS						
N-10	0.0009	0	0.0007	0	0.001	0
N- 9	0.0006	0.0014	0.0006	0.054	0.0007	0.0417
N- 8	0.0026	0.0022	0.0026	0.0058	0.0031	0.0069
N- 7	0.0084	0.0016	0.0082	0.0077	0.0105	0.0082
N- 6	0.0075	0.0068	0.0066	0.0118	0.0091	0.0151
AROMATICOS						
A-10	0.0384	0.0496	0.0361	0.0255	0.033	0.0156
A- 9	0.1639	0.1394	0.1567	0.1394	0.1486	0.0883
A- 8	0.1511	0.1823	0.1630	0.1292	0.1679	0.1044
A- 7	0.1076	0.1206	0.1134	0.1200	0.1192	0.1109
A- 6	0.0305	0.0429	0.027	0.0329	0.0279	0.0389
CAIDA DE TEMPERATURA						
DT1	42.50	47.00	41.00	46.00	42.00	44.00
DT2	22.00	20.00	20.00	20.00	16.00	12.00
DT3	9.00	8.00	10.00	8.00	2.50	2.00

Al referirnos a ésta misma tabla se observa que en el caso de éstas 2 mismas muestras la deactivación que se presenta es mayor para los reactores 2 y 3 debido a que se presenta una mayor temperatura de trabajo y como consecuencia mayor facilidad de formación de carbón.

En las figuras 5.2.7 a 5.2.9 se muestran los perfiles de temperatura para cada uno de los reactores y para las muestras M11 M12 y M13. Para los reactores 2 y 3 la caída de temperatura en cada una de las muestras, disminuye en el orden siguiente: M11 M12 M13 . En el caso del primer reactor solo para las muestras M12 y M13 se observa diferencia en la disminución de la temperatura. En todos los reactores la caída de temperatura obedece al nivel de deactivación que presenta el catalizador con el tiempo de operación.

La utilidad manifiesta del modelo matemático se refleja en la estimación de la caída de temperatura a diferentes niveles de actividad, con el subsecuente conocimiento de la concentración a la salida del último reactor.

El comportamiento térmico se puede observar en las figuras 5.2.10 a 5.2.12 para los datos de la muestra M11 . En éstas figuras se observa como cambia la temperatura al presentarse deactivación en el sistema de reacción. En éste ejemplo el cambio de nivel de actividad se considera semejante para los 3 reactores y las 3 reacciones principales. En estas gráficas se pone de manifiesto que cuando se presenta mayor deactivación en el primer reactor, el segundo reactor realiza el trabajo que no cumplió este primero, permitiendo que se presente una caída de temperatura más pronunciada. La misma situación se presenta en le subsecuente reactor.

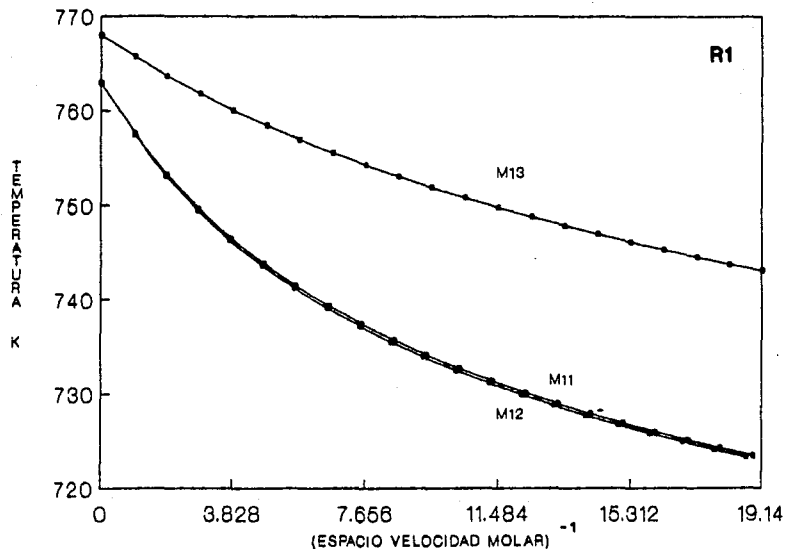


FIG.No.5.2.7 PERFIL DE TEMPERATURA EN R1

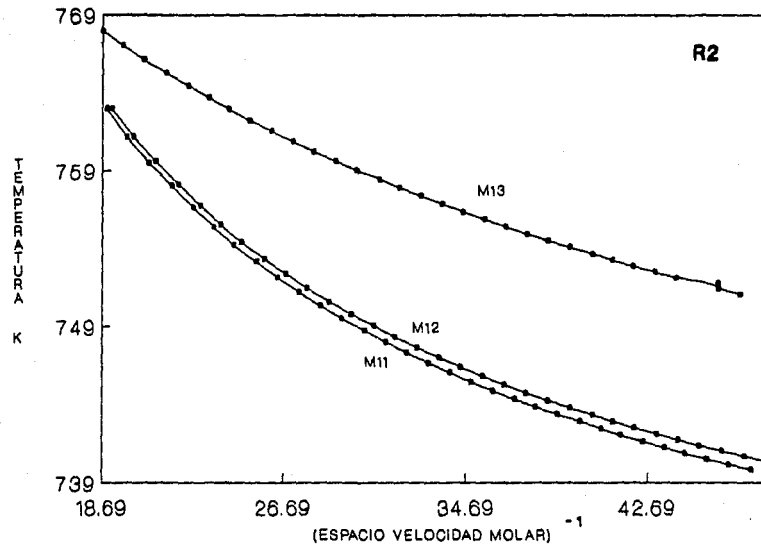


FIG.No.5.2.8 PERFIL DE TEMPERATURA EN R2

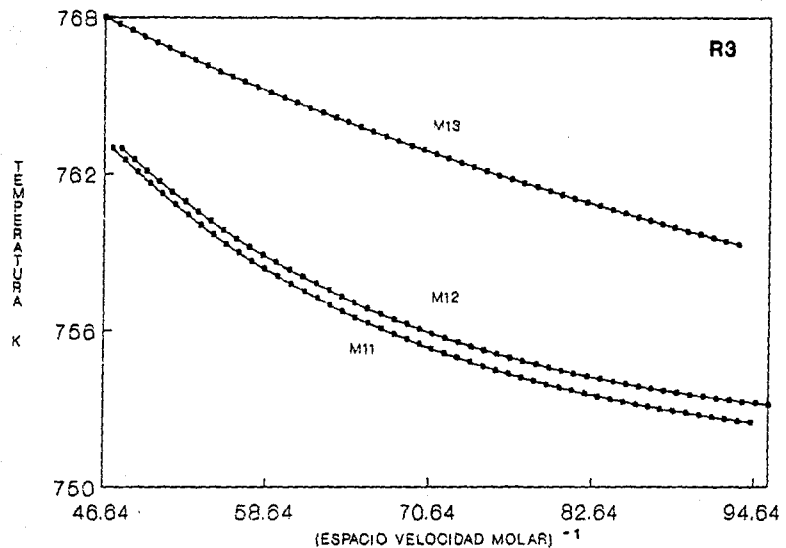


FIG.No.5.2.9 PERFIL DE TEMPERATURA EN R3

En la tabla No.5.2.4 se presentan los resultados de la simulación obtenidos para la composición en función de la deactivación en el orden presentado de los reactores.

TABLA No. 5.2.4

Composición del reformado en función de la deactivación resultado de la simulación de la muestra M11.

FACTOR DE DEACTIVACION	1.00	.70	.30
COMPUESTO	FRACCION PESO		
<b>PARAFINAS</b>			
P 10	.0159	.0257	.0453
P 9	.0095	.0213	.0576
P 8	.0266	.0456	.0853
P 7	.1109	.1265	.1372
P 6	.1491	.1514	.1382
P 5	.1689	.1461	.1132
<b>NAFTENOS</b>			
N 10	.0001	.0001	.0001
N 9	.0008	.0017	.0069
N 8	.0022	.0037	.0076
N 7	.0055	.0065	.0132
N 6	.0024	.0031	.0083
<b>AROMATICOS</b>			
A 10	.0137	.0130	.0117
A 9	.1615	.1530	.1331
A 8	.1713	.1561	.1261
A 7	.1201	.1064	.0823
A 6	.0413	.0398	.0339

En esta tabla se muestra como varía la composición de las familias de compuestos, con el aumento de la deactivación en el sistema.

Existe una disminución de la composición de los compuestos aromáticos y como consecuencia existe un aumento en la composición de los nafténicos y aromáticos.



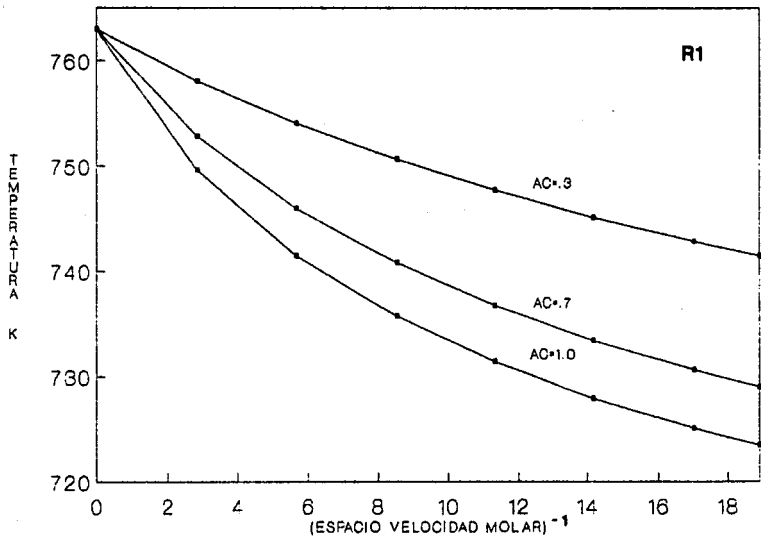


FIG.No.5.2.10 PERFIL DE TEMPERATURA R1

- 77 -

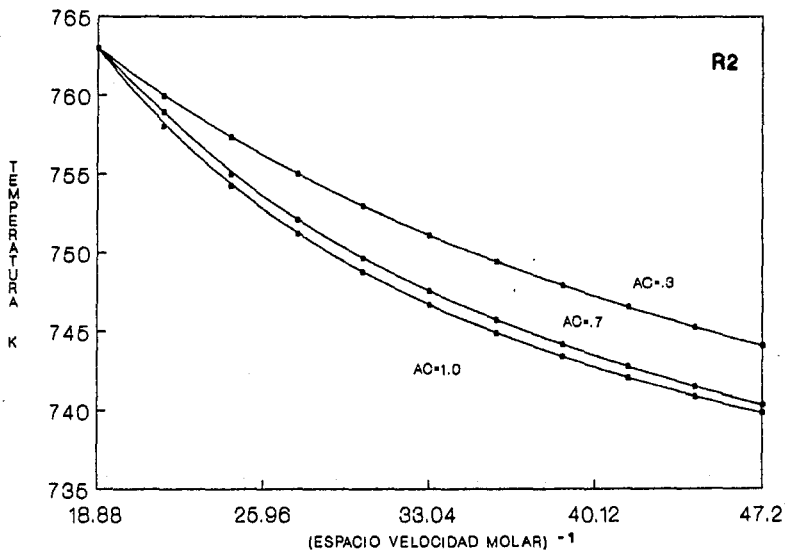


FIG.No.6.2.11 PERFIL DE TEMPERATURA R2

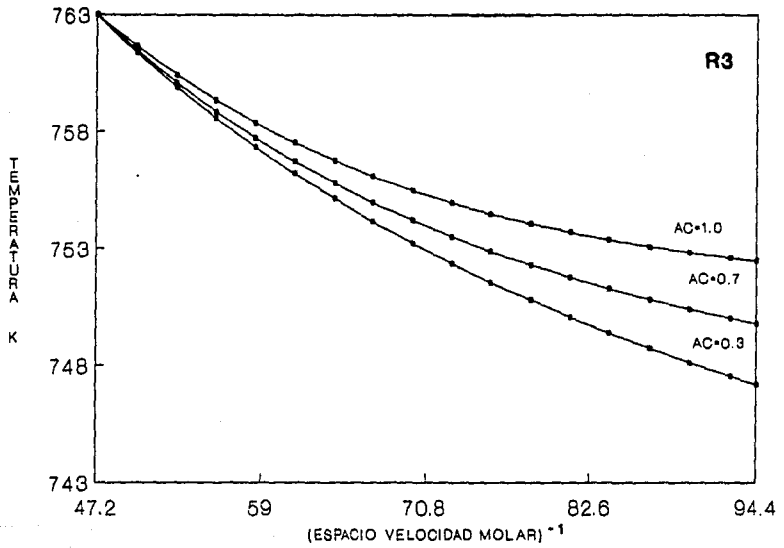


FIG.No.5.2.12 PERFIL DE TEMPERATURA R3

## CAPITULO VI

### CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos mediante éste modelamiento amplian la comprensión del proceso de reformación catalítica en general.

Este modelo es aplicable a las unidades semiregenerativas con la posibilidad de extenderlo a las unidades de tipo cíclico y continuo.

El modelo cinético utilizado, contempla una gran cantidad de compuestos en comparación con la mayoría de los modelos cinéticos que han aparecido a la fecha, así como también se trata de una extensión del modelo utilizado por KRANE (8) al tenerse ahora un sistema reaccionante no isotérmico.

Los parámetros cinéticos complementarios ( $K$ 's de referencia y  $E_a$ ) se tomaron para cada reacción específica y dentro de un rango de aplicación típico.

El haber utilizado el modelo pseudohomógeno unidimensional para el establecimiento de los balances de materia y energía fué suficiente para describir aceptablemente el comportamiento del sistema de reacción.

La solución de éstos balances de materia y energía se llevó a cabo utilizando el método numérico de solución de ecuaciones diferenciales de RUNGE KUTTA de 4<sup>o</sup> orden (21), sin presentar problemas de estabilidad en la solución del sistema de ecuaciones formado.

Al referirnos al esquema de reacción que se propone, se encontró que la rapidez de las reacciones irreversibles es pequeña, por lo cual no se presentan cambios significativos en el transcurso de éstas al cambiar la actividad, resultado del tiempo de operación, por tal motivo únicamente se consideró la desactivación para las siguientes reacciones:

- 1.- Deshidrogenación de naftenos
- 2.- Deshidrociclización de parafinas
- 3.- Hidrodesintegración de parafinas

Del análisis de los resultados obtenidos de la simulación se pueden establecer las siguientes observaciones sobre el comportamiento de cada uno de los reactores.

#### Reactor No. 1

La presencia de una gran cantidad de compuestos nafténicos y la mayor rapidez de la reacción de deshidrogenación de naftenos en comparación con las restantes reacciones de reformación trae como consecuencia una mayor caída de temperatura. Por tal motivo la reacción de hidrodesintegración no es significativa.

#### Reactor No. 2

En éste reactor ya que sólo existen los naftenos residuales de la salida del primer reactor, la contribución a la caída de

temperatura es menor presentandose con ésto un incremento en la rapidez de las reacciones de hidrogenación y deshidrociclización de parafinas.

### Reactor No. 3

En este último reactor existe una menor disminución de la temperatura de trabajo lo cual trae como consecuencia que se favorezca principalmente la reacción de hidrogenación, ya que su energía de activación es mayor que la correspondiente a la reacción de deshidrociclización. Al parecer la desactivación del catalizador no favorece el aumento de la hidrogenación.

Los resultados obtenidos para la composición del reformado mediante la simulación y los correspondientes de los análisis cromatográficos de planta presentan consistencia para las muestras Mij .

Los resultados del reformado obtenidos por el simulador (tabla 5.2.1 y 5.2.2) no muestran gran diferencia al compararlos con los resultados de planta. Salvo en el caso de los compuestos N9 para las muestras M22 y M23 cuyos resultados reportados del análisis cromatográfico de planta son demasiado altos.

El disparo en la composición de éstos compuestos puede atribuirse a un error en el análisis cromatográfico, ya que la rapidez de la reacción de hidrogenación hace que la composición de éstos compuestos disminuya a un nivel más bajo aunque se presente un alto nivel de desactivación, ( tabla 5.2.1 muestra M13 ).

Una desviación mas se presenta en el caso de la muestra M23 para los compuestos A9 . La composición de éstos señala una disminución en esta muestra en comparación con los reportados para las muestras M21 y M22 .

Ya que no existen diferencias significativas para la composición de la alimentación y condiciones de operación a las cuales se llevan a cabo estas 3 muestras, nuevamente la desviación se debe a un error en la determinación analítica.

Los resultados obtenidos para las Mij muestras utilizando el criterio de desactivación presentan las siguientes características:

La actividad se mantiene un determinado tiempo de operación (aproximadamente 4 meses) y el sistema trabaja de acuerdo al esquema de reacción expuesto anteriormente .

A un tiempo de operación mayor de 4 meses el sistema manifiesta desactivación, intensificandose en el orden ascendente de posición de los reactores, debido a que existe mas facilidad de formación de carbón a una mayor temperatura de trabajo.

Como consecuencia de la formación de carbón con el tiempo de operación, las velocidades de las reacciones de deshidrogenación y deshidrociclización disminuyen (muestras M13 y M23 tabla No. 5.2.3). La cantidad de compuestos aromáticos disminuye y los compuestos nafténicos y parafinas aumentan en el reformado.

Con respecto a la utilidad del modelo desarrollado es posible estimar la composición del reformado y la caída de temperatura en cada uno de los reactores a diferentes condiciones de operación para una alimentación determinada.

Es posible también considerar un cierto nivel de desactivación para las reacciones principales en cada uno de los reactores y obtener información para diferentes tiempos de operación de manera aproximada.

Por lo anterior es posible predecir el comportamiento de otras plantas reformadoras utilizando el modelo desarrollado.

Al referirnos a la caída de temperatura de trabajo ésta se encuentra completamente ligada a las reacciones principales que se llevan a cabo, por tal motivo la caída de temperatura obtenida con el simulador es el reflejo de la presencia y predominio de una determinada reacción.

Las caídas de temperatura de trabajo en el sistema de reacción obtenidas por medio del simulador, presentan consistencia para las muestras Mij .

En el objetivo del desarrollo del simulador no se incluyó la utilización de un modelo de desactivación, sin embargo con el fin de obtener mejores resultados fué imprescindible incluir este criterio al sistema.

Es recomendable establecer un programa de prueba en una planta de



reformación de naftas con el fin de confirmar la validez del modelo y efectuar un estudio más detallado en cuanto al comportamiento de la deactivación del catalizador.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.-John H. Sinfelt  
Industrial Applications of bimetallic catalysts  
ESSO 1983
- 2.-James H. Gary Glenn E. Handwerk  
Marcel Dekker INC. 1975  
Petroleum Refining Technology and Economics
- 3.-Douglas M. Considini  
Chemical and Process Technology Encyclopedia  
Mc Graw Hill
- 4.-Maciej Radosz and Jerzy Kramarz  
To predict cat reformer yield  
Hydrocarbon Processing, Jul, 1978
- 5.-J.H. Jenkins and T.W. Stephenes  
Kinetics of cat reforming  
Hydrocarbon Processing, Nov, 1980
- 6.-Martín Hernandez Luna  
Reformación de Naftas para la producción de aromáticos  
La catalisis en los procesos de transformación  
Seminario IMIQ, UNAM, julio, 1985
- 7.-David Morales y Juan Mauricio Mompar  
Reformación de Naftas  
IMIQ revista año XXVIII Vol. 5
- 8.-H.G. Krane, A.B. Groh, B.L. Schulman and J. H. Sinfelt  
Reactions in catalytic reforming of naphthas  
Proc. 5th World Petroleum Congress, 3, 39, 1960

- 9.-Smith, J.M.  
Kinetics of analysis of naphtha reforming with platinum catalyst  
Chem. Eng. Progr. 55, No.6, P76, (1959)
- 10.-A. Wolf  
An analysis of a refinery Naphtha reforming plant  
Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprém  
vol.11, pp.97 110, (1983)
- 11.-G.B. Marin and G.F. Froment  
Reforming of C6 Hydrocarbons on a Pt-Al2O3  
Chemical Engineering Science Vol. 37, No.5, pp 759 773, 1982
- 12.-A.S. Moharir, A.B.L. Agarwal and D. N. Saraf  
Simulation and Optimization of Catalytic Naphtha Reformer  
Symposium on Science of catalysis and its application in industry  
FPDIL Sindri, 22-24 February, 1979
- 13.-Michal P. Ramage, Kenneth R. Graziani and F.J. Krambeck  
Development of Mobil's Kinetic Reforming Model  
Chemical Engineering Science Vol.35, pp 41-48, 1980
- 14.-Chemistry of Catalytic Processes  
Gates, B.C.,Katzner, J.R., and Schut,G.C.A.  
Mc Graw Hill
- 15.-Chemical Reactor Analysis and Design  
Gilbert F. Froment, Kenneth B. Bischoff  
John Wiley & Sons
- 16.-An introduction to Chemical Engineering Kinetics & reactor design  
Charles G. Hill  
John Wiley & Sons

- 17.-Manual de Reformación de Naftas  
PEMEX
- 18.-Ranvidra Bhargava, S. K. SARAF and M. C. Bansal  
Analysis and simulation of catalytic reformer  
Chemical Age of India, Vol. 32, No. 5, May, 1981
- 19.-J.Henningsen and M. Bundgaard-Nielson  
Catalytic Reforming  
British Chemical Engineering Vol. 15, No. 11 Nov, 1970
- 20.-T.M. Lazenby D.N. Waterfield M.Bath and P.E. Rubie  
Catalytic Reforming Model Development  
I. Chem. E. Symposium Series No. 35 1978
- 21.-Numerical Methods and Modeling for Chemical Engineers  
Mark E. Davis  
John Wiley & Sons
- 22.-Luthe Olivera Schutz  
Métodos Numéricos  
Ed. Limusa
- 23.-W.S. Kmak  
Powerforming Process Studies with a Kinetic Simulation Model  
Exxon, Research an Engineering Company March,14,1973
- 24.-G.J.M. van KEULEN  
Kinetic Model for Selectivity Decline of Reforming Catalysts

PROGRAMA DE COMPUTADORA

```

IDS(*)_RUNGE(27)
C      PROGRAMA PRINCIPAL
C
C      ESTE PROGRAMA CONTIENE EL ALGORITMO DE SOLUCION DE
C      SISTEMAS DE ECUACIONES DE RUNGE KUTTA DE CUARTO
C      ORDEN UTILIZADO PARA LA SIMULACION DEL SISTEMA DE
C      REACCION DE LA REFORMACION CATALITICA DE NAFT-3
C
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H,I2-Z)
C      REAL*8 K,KL,IN
C      DIMENSION X(150),P(20),DH(25),PM(20)
C      DIMENSION FH(20),FHI(20),RO(20),TS(5)
C      DIMENSION TER(5),ACF(4),ACS(4),AC4(4)
C      DIMENSION Y(121,20),K(5,19),IN(4),FX(22),KL(5,20)
C      DIMENSION X#3(121,20),T1(4),CC(4),AC1(4),AC2(4)
C      NAMELIST/DAT1/N,NS,T,DH
C      NAMELIST/DAT2/NC,NC1,NR1,R,P
C      NAMELIST/DAT3/NREAC,RO#D,POR,AD
C      NAMELIST/DAT4/PM,TER,I,PRINT
C      NAMELIST/DAT5/DO,BTC,CC,AC1,AC2,AC3,AC4,ACS
C      COMMON/FADH/E(5,19),A1(5,2)
C      COMMON/CTKS/NC,NC1,NR1,R
C      COMMON/DAT1/CPA(21),CPR(21),CPC(21),CPD(21)
C
C      LECTURA DE LAS CONDICIONES DE OPERACION DEL SISTEMA
C      DE REACCION, LAS COMPOSICIONES DE LOS HIDROCARBUROS
C      PRESENTES EN LA CARGA
C
C      READ(5,DAT1)
C      READ(5,DAT2)
C      READ(5,DAT3)
C      READ(5,DAT4)
C      READ(5,DAT5)
C
C      INICIO DE LA SIMULACION DEL SISTEMA
C
C      DO 8 IR=1,NREAC
C      IF(I,PRINT,NE.0)THEN
C      WRITE(6,320)IR
320  FORMAT(1H1,/,2X,,"# DE REACTOR=" ,I2,/)
C      ELSE
C      END IF
C      DO 5 J=1,4
C      DO 5 L=1,N
C      KL(J,L)=0.00
C
C      INICIALIZA LA VARIABLE A INTEGRAR (RELACION MOL)
C
C      DO 10 J=1,N
10   Y(1,J)=P(J)
C
C      CALCULA EL ESPACIO VELOCIDAD MOLAR PARA C/REACTOR
C
C      IF(IR.EQ.1)THEN
C      NSD=NS
C      NS=C
C      CALL DEN(ROH2,RO,Y,SD,N,NS)
C      CALL PMP1(NS,Y,PM,N,PMP)
C      CALL MSV(NREAC,SD,PMP,T1,CC,BD,BTC)
C      NS=NSD

```

```

C
C
C IMPRESION DE LAS CONDICIONES INICIALES
IF(I=PRINT.EQ.0)THEN
CALL IMPR(N,P,POR,BD,BTC,CC,T1,TER,ACT)
ELSE
END IF
ELSE
END IF
C
C CALCULA Y HOMOGENIZA EL TAMAÑO DE PASO
X(1)=T
X(NS)=T:(IR)
IF(IR.EQ.1)THEN
H=(X(NS) - X(1))/NS
GO TO 35
ELSE
HNS=(X(NS)-X(1))/H
NS=HNS
END IF
IF((HNS - NS).LE.J.5)THEN
GO TO 35
ELSE
NS=NS+1
END IF
C
C ESTABLECE LOS VALORES DE LAS PENDIENTES
35 IN(1)=0.00
IN(2)=0.50*H
IN(3)=0.50*H
IN(4)=H
C
C SELECCIONA EL INCREMENTO DE INTEGRACION
DO 20 I=1,NS
DO 30 J=1,4
DO 40 L=1,N
40 Y(I+1,L)=Y(I,L)+IN(J)*KL(J,L)
X(I+1)=X(I)+IN(J)
C
C SE CALCULAN LOS COEFICIENTES CINETICOS
CALL COEFVE(I,Y,K,IR,ACT,AC2,AC3,AC4,ACC)
C
C SE ESTABLECEN LAS ECUACIONES DIFERENCIALES
DO 50 L=1,N
GO TO (60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,
571,72,73,74,75,76,77,78,79,80,81),L
60 FX(L)=FX1(K,Y,I,L)
FH(L)=FH2(FX,K,Y,I,L)
FHI(L)=FHI1(FX,K,Y,I,L)
GO TO 90
61 FX(L)=FX2(K,Y,I,L)
FH(L)=FH3(FX,K,Y,I,L)
FHI(L)=FHI2(FX,K,Y,I,L)
GO TO 90
62 FX(L)=FX3(K,Y,I,L)

```

```

        FH(L)=FH4(FX,K,Y,I,L)
        FH(L)=FH5(FX,K,Y,I,L)
        GO TO 90
63      FX(L)=FX4(K,Y,I,L)
        FH(L)=FH5(FX,K,Y,I,L)
        FH(L)=FH4(FX,K,Y,I,L)
        GO TO 90
64      FX(L)=FX5(K,Y,I,L)
        FH(L)=FH6(FX,K,Y,I,L)
        FH(L)=FH5(FX,K,Y,I,L)
        GO TO 90
65      FX(L)=FX6(K,Y,I,L)
        GO TO 90
66      FX(L)=FX7(K,Y,I,L)
        GO TO 90
67      FX(L)=FX8(K,Y,I,L)
        GO TO 90
68      FX(L)=FX9(K,Y,I,L)
        GO TO 90
69      FX(L)=FX10(K,Y,I,L)
        GO TO 90
70      FX(L)=FX11(K,Y,I,L)
        FH(L)=FH22(FX,K,Y,I,L)
        GO TO 90
71      FX(L)=FX12(K,Y,I,L)
        FH(L)=FH23(FX,K,Y,I,L)
        GO TO 90
72      FX(L)=FX13(K,Y,I,L)
        FH(L)=FH24(FX,K,Y,I,L)
        GO TO 90
73      FX(L)=FX14(K,Y,I,L)
        FH(L)=FH25(FX,K,Y,I,L)
        GO TO 90
74      FX(L)=FX15(K,Y,I,L)
        FH(L)=FH26(FX,K,Y,I,L)
        GO TO 90
75      FX(L)=FX16(K,Y,I,L)
        GO TO 90
76      FX(L)=FX17(K,Y,I,L)
        GO TO 90
77      FX(L)=FX18(K,Y,I,L)
        GO TO 90
78      FX(L)=FX19(K,Y,I,L)
        GO TO 90
79      FX(L)=FX20(K,Y,I,L)
        GO TO 90
80      FX(L)=FX21(FH,FH1)
        GO TO 90
81      FX(L)=FX22(Y,K,Y,I,L,DH)
90      KL(J+1,L)=FX(L)
92      CONTINUE
93      CONTINUE
94      GO TO L=1,N
100     Y(I+1,L)=Y(I,L)+(1/6.0)*H*(KL(2,L)+2*KL(3,L)+2*KL(4,L)+
      *KL(5,L))
20     CONTINUE
C      IMPRESION DE RESULTADOS
C
TS(I7)=Y(NS+1,22)

```



```

IF(IPRINT.NE.0)THEN
PRINT*,X(1)
# P5 P4 P3 P2 P1 P0 P7 P6
# NS
#
DO 17 I=1,NS+1
WRITE(6,10)X(I),(Y(I,J),J=1,N-10)
120 FORMAT(2X,F5.2,6X,12(F7.4,2X))
13 CONTINUE
PRINT*,
# A7 A6 A5 A4 A3 A2 A1 A0
#
DO 12 I=1,NS+1
WRITE(6,11)Y(I,J),J=1,N)
121 FORMAT(12X,8(F6.4,2X),2(F5.4,2X))
12 CONTINUE
ELSE
END IF
C
C REINICIALIZA LOS PARAMETROS PARA INTEGRAR
C LOS SUSECUENTES REACTOS
C
DO 18 M=1,N
IF(M.EQ.N)THEN
P(M)=TER(IP+1)
ELSE
P(M)=Y(NS+1,M)
END IF
18 CONTINUE
GO TO (15,17,19,8),IR
15 T=X(NS+1)
GO TO 8
17 T=X(NS+1)
GO TO 8
19 T=X(NS+1)
2 CONTINUE
C
C IMPRIME LOS RESULTADOS DE LA SIMULACION
C
IF(IPRINT.NE.0)THEN
CALL MOLPE1(H,NS,Y,PM,XMS,TC)
CALL IMPPT(NS,XMS,TS,HRE4C)
ELSE
END IF
STOP
C DEBUG SUBCHK,INIT,SUBTRACE
END

```

JMAHDS.RUNGE

HDC(1),DEN(17)

```
C
C      SUBPROGRAMA QUE REALIZA EL CALCULO DE
C      LA RENDIDA ESPECIFICA DE LA METODA
SUBROUTINE DEN(RCH,RD,Y,NS,NWS)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,I-Z)
DIMENSION Y(17),RD(17),RC(17)
RCH=1.00
DO 100 J=1,N-1
IF(J.GE.17)THEN
IF(J.LE.10)THEN
GO TO 100
ELSE
ROM=ROM+RC(J)*Y(NS+1,J)
END IF
ELSE
ROM=RCN+RC(J)*Y(NS+1,J)
END IF
100 CONTINUE
S=ROM/RSH2
RETURN
C
DEBUG SURCHK,INIT,SUBTRACE
END
```

JMHDS,DEN

HDS(1),MSV(57)

C  
C SH\*PROGRAMA QUE CALCULA EL ESPACIO VELOCIDAD  
C MOLAR PARA CADA UNO DE LOS REACTOR-S

C  
C SUBROUTINE MSV(NREAC, Z, PMP, T1, CC, BD, BTC)

IMPLICIT REAL\*8 (A-H, I-Z)

DIMENSION T1(4), CC(4)

FLMH1=BD\*(5.61/24.)

FLMH2=SD\*52.4\*(1/PMP)

FLMH=FLMH1+FLMH2

T2=0.00

DO 70 I=1,NREAC

T1(I)=FLMH/BTC/CC(I)

T1(I)=1./T1(I)

T2=T2+T1(I)

T1(I)=T2

20 CONTINUE

RETURN

C  
C DEBUG SUBCHK,INIT,SUBTRACC

END

C  
C  
C SUBPROGRAMA QUE REALIZA EL CALCULO DE  
C EL PESO MOLECULAR PROMEDIO DE LA NAFTA

C  
C SUBROUTINE PMP(NS, Y, PM, N, PMP)

IMPLICIT REAL\*8 (A-H, R-Z)

DIMENSION Y(121,22), PM(77)

PMP=0.00

DO 20 I=1,N-2

20 PMP=PMP+PM(I)\*Y(NS+1,1)

CONTINUE

RETURN

C  
C DEBUG SUBCHK,INIT,SUBTRACC

END

JMAHDS.MSV

## HDP(1),COEFVEL(16)

```

C PROGRAM QUE CALCULA LOS COEFICIENTES DINAMICOS
C CORRIGIENDO LA RELACION M2/MC
C
SUBROUTINE COEFVEL(CY,K1,PC1,PC2,PC3,PC4,PC5)
IMPLICIT REAL*8 (1-H,9-7)
REAL*8 X,AT,AR
DIMENSION K(16,16),Y(16,16),AC(4),AC2(4),AC3(4),AC4(4),AC5(4)
COMMON/PCDH/EC(16,16),A1(16,16)
COMMON/CTKS/MC,NC,NV,NA
RN=Y(1+1,21)
DO 70 M=1,NV+1
DO 70 L=1,NC
G=((-E(4,L)/.057)+((1/Y(1+1,22))-(1/769.33))
G1=XP(C)
K(M,L)=R*(M,L)=G1
GO TO (101,102,103,104,105)M
101 K(M,L)=K(M,L)*(6/(5+1))*PC1(10)
GO TO 87
102 K(M,L)=K(M,L)*(6/5)*(CM/(C+1))*(769/Y(1+1,22))+PC2(16)
GO TO 87
103 K(M,L)=K(M,L)*(6/(CM+1))+PC3(16)
GO TO 87
104 K(M,L)=K(M,L)*(CM/(CM+1))+3*((765/Y(1+1,22))+3)+PC4(10)
GO TO 87
105 K(M,L)=K(M,L)*(6/5)+(CM/(CM+1))*(769/Y(1+1,22))+PC5(16)
80 CONTINUE
70 CONTINUE
RETURN
END
DERNG SUBCHK,INIT,SUBTRACE
END

```

JMANDS.COEFVEL

HDS(1),FX1(09)

```
C SUPRACSPAMAS QUE CONTIENEN LAS ECUACIONES DE
C BALANCE DE MATERIA Y ENERGIA
C
FUNCTION FX1(K,Y,I,L)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
REAL*8 K(S,17)
DIMENSION Y(121,22)
FX1=-(K(S,1)+K(S,6)+K(S,11)+K(S,16)+K(S,19)+K(S,21))*Y(I+1,L)+
#K(S,2)*Y(I+1,L+10)
RETURN
END
FUNCTION FX2(K,Y,I,L)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
REAL*8 K(S,19)
DIMENSION Y(121,22)
FX2=-(K(S,2)+K(S,7)+K(S,12)+K(S,17)+K(S,21))*Y(I+1,L)+
#K(S,1)*Y(I+1,L-1)+K(S,2)*Y(I+1,L+10)
RETURN
END
FUNCTION FX3(K,Y,I,L)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
REAL*8 K(S,13)
DIMENSION Y(121,22)
FX3=-(K(S,3)+K(S,7)+K(S,23)+K(S,33))*Y(I+1,L)+
#K(S,6)*Y(I+1,L-7)+K(S,2)*Y(I+1,L-1)+K(S,2)*Y(I+1,L+10)
RETURN
END
FUNCTION FX4(K,Y,I,L)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
REAL*8 K(S,9)
DIMENSION Y(121,22)
FX4=-(K(S,4)+K(S,7)+K(S,14)+Y(I,4))*Y(I+1,L)+K(S,11)*Y(I+1,L-3)
#+K(S,7)*Y(I+1,L-2)+K(S,2)*Y(I+1,L-1)+K(S,4)*Y(I+1,L+10)
RETURN
END
FUNCTION FX5(K,Y,I,L)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
REAL*8 K(S,10)
DIMENSION Y(121,22)
FX5=-(K(S,5)+K(S,10)+K(S,15)+K(S,15))*Y(I+1,L)+K(S,16)*Y(I+1,L-4)
#+K(S,12)*Y(I+1,L-3)+K(S,3)*Y(I+1,L-2)+K(S,4)*Y(I+1,L-1)+
#K(S,5)*Y(I+1,L+10)
RETURN
END
FUNCTION FX6(K,Y,I,L)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
REAL*8 K(S,17)
DIMENSION Y(121,22)
FX6=2*K(S,17)*Y(I+1,L-5)+K(S,17)*Y(I+1,L-4)+K(S,17)*Y(I+1,L-3)+
#K(S,5)*Y(I+1,L-2)+K(S,5)*Y(I+1,L-1)
RETURN
END
FUNCTION FX7(K,Y,I,L)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
REAL*8 K(S,10)
DIMENSION Y(121,22)
FX7=K(S,16)*Y(I+1,L-6)+K(S,17)*Y(I+1,L-5)+2*K(S,11)*Y(I+1,L-4)+
#K(S,14)*Y(I+1,L-3)+K(S,17)*Y(I+1,L-2)
RETURN
```

```

END
FUNCTION FX1(K,Y,I,L)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,Q-Z)
REAL*8 K(S,10)
DIMENSION Y(10,10)
FX1=K(I,1)*Y(I+1,L-7)+K(I,10)*Y(I+1,L-5)+K(I,7)*Y(I+1,L-5)+
+K(S,4)*Y(I+1,L-4)+K(S,5)*Y(I+1,L-1)
RETURN
END
FUNCTION FX2(K,Y,I,L)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,Q-Z)
REAL*8 K(S,10)
DIMENSION Y(10,10)
FX2=(S,5)*Y(I+1,L-7)+K(S,7)*Y(I+1,L-7)+K(S,5)*Y(I+1,L-5)+
+K(S,2)*Y(I+1,L-5)+K(C,10)*Y(I+1,L-4)
RETURN
END
FUNCTION FX3(K,Y,I,L)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,Q-Z)
REAL*8 K(S,10)
DIMENSION Y(10,10)
FX3=K(I,7)*Y(I+1,L-9)+K(C,2)*Y(I+1,L-6)+K(C,10)*Y(I+1,L-7)+
+K(S,4)*Y(I+1,L-6)+K(S,5)*Y(I+1,L-5)
RETURN
END
FUNCTION FX4(K,Y,I,L)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,Q-Z)
REAL*8 K(S,10)
DIMENSION Y(10,10)
FX4=K(6,7)*Y(I+1,L+5)+K(C,10)*Y(I+1,L+10)-(K(C,5)+K(C,6))+Y(I+1,L)
RETURN
END
FUNCTION FX5(K,Y,I,L)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,Q-Z)
REAL*8 K(S,10)
DIMENSION Y(10,10)
FX5=K(4,2)*Y(I+1,L+5)+K(C,7)*Y(I+1,L+10)-(K(C,10)+K(C,5))+Y(I+1,L)
RETURN
END
FUNCTION FX6(K,Y,I,L)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,Q-Z)
REAL*8 K(S,10)
DIMENSION Y(10,10)
FX6=K(4,2)*Y(I+1,L+5)+K(C,5)*Y(I+1,L+10)-(K(C,10)+K(C,6))+Y(I+1,L)
RETURN
END
FUNCTION FX7(K,Y,I,L)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,Q-Z)
REAL*8 K(S,10)
DIMENSION Y(10,10)
FX7=K(6,5)*Y(I+1,L+5)+K(C,5)*Y(I+1,L+10)-(K(C,2)+K(C,5))+Y(I+1,L)
RETURN
END

```

```

FUNCTION FX16(K,Y,I,L)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,Q-Z)
REAL*8 Y(5,10)
DIMENSION Y(10,10)
FX16=K(3,1)+Y(I+1,L-5)-(K(4,1)+Y(I+1,L))
RETURN
END
FUNCTION FX17(K,Y,I,L)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,Q-Z)
REAL*8 K(7,10)
DIMENSION Y(10,10)
FX17=K(7,2)+Y(I+1,L-5)-(K(4,3)+Y(I+1,L))
RETURN
END
FUNCTION FX18(K,Y,I,L)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,Q-Z)
REAL*8 K(5,10)
DIMENSION Y(10,10)
FX18=K(7,7)+Y(I+1,L-5)-(K(4,7)+Y(I+1,L))
RETURN
END
FUNCTION FX19(K,Y,I,L)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,Q-Z)
REAL*8 K(3,10)
DIMENSION Y(10,10)
FX19=K(3,4)+Y(I+1,L-5)-(K(4,4)+Y(I+1,L))
RETURN
END
FUNCTION FX20(K,Y,I,L)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,Q-Z)
REAL*8 K(5,10)
DIMENSION Y(10,10)
FX20=K(7,5)+Y(I+1,L-5)-(K(4,5)+Y(I+1,L))
RETURN
END
FUNCTION FX21(CN,FH)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,Q-Z)
DIMENSION FH(21),FH1(21)
DPN=0.0
DO 10 J=1,5
DPN=DPN+FH(J)
CONTINUE
DPL=0.0
DO 15 J=6,5
DPL=DPL+FH1(J)
CONTINUE
DNK=0.0
DO 20 J=11,15
DNK=DNK+FH(J)
CONTINUE
FX21=-3+DNK-DPN+DPL
RETURN
C
DEBUG SWSCHK,INIT,SUBSPACE
END
FUNCTION FX22(K,K,Y,I,L,DH)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,Q-Z)
REAL*8 K(7,10)
DIMENSION Y(10,10),DH(75)
CPH4CN/DAT/CPA(71),CPB(21),CPC(21),CPD(21)
CFF=(K(1,7)+Y(I+1,L-3))+(C-14(7))

```

```

CTE1=(K(1,2)+Y(I+1,L-2))*(-DH(2))
CTE2=(K(1,3)+Y(I+1,L-1))*(-DH(3))
CTE3=(K(1,4)+Y(I+1,L-1))*(-DH(4))
CTE4=(K(1,5)+Y(I+1,L-1))*(-DH(5))
CTE5=K(5,1)*Y(I+1,L-2)
CTE6=K(5,6)*Y(I+1,L-2)
CTE63=K(5,11)*Y(I+1,L-2)
CTE64=K(5,16)*Y(I+1,L-2)
CTE65=K(5,19)*Y(I+1,L-2)
CTE66=(-DH(6))*(CTE57+CTE62+CTE67+CTE64+CTE65)
CTE71=K(5,2)*Y(I+1,L-2)
CTE72=K(5,7)*Y(I+1,L-2)
CTE73=K(5,12)*Y(I+1,L-2)
CTE74=K(5,17)*Y(I+1,L-2)
CTE7=(-DH(7))*(CTE71+CTE72+CTE73+CTE74)
CTE81=K(5,7)*Y(I+1,L-1)
CTE82=K(5,8)*Y(I+1,L-1)
CTE83=K(5,13)*Y(I+1,L-1)
CTE84=K(5,18)*Y(I+1,L-1)
CTE8=(-DH(8))*(CTE81+CTE82+CTE83+CTE84)
CTE91=K(5,4)*Y(I+1,L-1)
CTE92=K(5,9)*Y(I+1,L-1)
CTE93=K(5,14)*Y(I+1,L-1)
CTE9=(-DH(9))*(CTE91+CTE92+CTE93)
CTE101=K(5,5)*Y(I+1,L-1)
CTE102=K(5,10)*Y(I+1,L-1)
CTE103=K(5,15)*Y(I+1,L-1)
CTE10=(-DH(10))*(CTE101+CTE102+CTE103)
CTE11=(K(2,1)+Y(I+1,L-1))*(-DH(1))
CTE12=(K(2,2)+Y(I+1,L-1))*(-DH(2))
CTE13=(K(2,3)+Y(I+1,L-1))*(-DH(3))
CTE14=(K(2,4)+Y(I+1,L-1))*(-DH(4))
CTE15=(K(2,5)+Y(I+1,L-1))*(-DH(5))
CTE16=(K(3,1)+Y(I+1,L-1))*(-DH(1))
CTE17=(K(3,2)+Y(I+1,L-1))*(-DH(2))
CTE18=(K(3,3)+Y(I+1,L-1))*(-DH(3))
CTE19=(K(3,4)+Y(I+1,L-1))*(-DH(4))
CTE20=(K(3,5)+Y(I+1,L-1))*(-DH(5))
CTE21=(K(4,1)+Y(I+1,L-1))*(-DH(1))
CTE22=(K(4,2)+Y(I+1,L-1))*(-DH(2))
CTE23=(K(4,3)+Y(I+1,L-1))*(-DH(3))
CTE24=(K(4,4)+Y(I+1,L-1))*(-DH(4))
CTE25=(K(4,5)+Y(I+1,L-1))*(-DH(5))
FX22=CTE1+CTE2+CTE3+CTE4+CTE5+CTE6+CTE7+CTE8+CTE9+
+CTE10+CTE11+CTE12+CTE13+CTE14+CTE15+CTE16+CTE17+
+CTE18+CTE19+CTE20+CTE21+CTE22+CTE23+CTE24+CTE25
CALL CPHEZ(M,Y,I,CPM)
FX22=FX22/CPM
RETURN
C      DEBUG SUPCHK,INIT,SUBTRACE
END

```

JMANS.FX'



HDC(\*),FXE(1)

C  
C  
C  
C  
C

SUBPROGRAMS OF FUNCTIONS AND DEFINITION CALCULAE

EL HI PRODUCCION EN EL SISTEMA

FUNCTION FHE(FX,K,Y,I,L)  
IMPLICIT REAL\*8(A-H,Q-Z)  
REAL\*8 K(5,19)  
DIMENSION Y(121,22),FX(22)  
FHE=FX(L)+(K(5,1)+K(5,6)+K(5,11)+K(5,16)+K(5,21)+Y(I+1,L))  
RETURN  
END

FUNCTION FHC(FX,K,Y,I,L)  
IMPLICIT REAL\*8(A-H,Q-Z)  
REAL\*8 K(5,19)  
DIMENSION Y(121,22),FX(22)  
FHC=FX(L)+(K(1,1)+Y(I+1,L))-(K(2,1)+Y(I+1,L+5))  
RETURN  
END

FUNCTION FHT(FX,K,Y,I,L)  
IMPLICIT REAL\*8(A-H,Q-Z)  
REAL\*8 K(5,19)  
DIMENSION Y(121,22),FX(22)  
FHT=FX(L)+(K(5,3)+K(5,7)+K(5,12)+K(5,17)+Y(I+1,L)-K(5,1)  
+Y(I+1,L-1))  
RETURN  
END

FUNCTION FHS(FX,K,Y,I,L)  
IMPLICIT REAL\*8(A-H,Q-Z)  
REAL\*8 K(5,19)  
DIMENSION Y(121,22),FX(22)  
FHS=FX(L)+(K(1,2)+Y(I+1,L))-(K(7,2)+Y(I+1,L+1))-K(5,1)  
+Y(I+1,L-1))  
RETURN  
END

FUNCTION FH4(FX,K,Y,I,L)  
IMPLICIT REAL\*8(A-H,Q-Z)  
REAL\*8 K(5,19)  
DIMENSION Y(121,22),FX(22)  
FH4=FX(L)+(K(5,12)+K(5,2)+K(5,3)+Y(I+1,L)-Y(5,6)+Y(I+1,L-1))  
+K(5,7)+Y(I+1,L-1))  
RETURN  
END

FUNCTION FHD(FX,K,Y,I,L)  
IMPLICIT REAL\*8(A-H,Q-Z)  
REAL\*8 K(5,19)  
DIMENSION Y(121,22),FX(22)  
FHD=FX(L)+(K(1,2)+Y(I+1,L))-(K(2,3)+Y(I+1,L+1))-K(5,6)  
+Y(I+1,L-1)-K(5,2)+Y(I+1,L-1))  
RETURN  
END

FUNCTION FHE(FX,K,Y,I,L)  
IMPLICIT REAL\*8(A-H,Q-Z)  
REAL\*8 K(5,19)  
DIMENSION Y(121,22),FX(22)  
FHE=FX(L)+(K(5,4)+K(5,9)+K(5,14)+Y(I+1,L)-K(5,11)+Y(I+1,L-3))  
+K(5,7)+Y(I+1,L-2)-K(5,3)+Y(I+1,L-1))  
RETURN  
END

FUNCTION FHI4(FX,K,Y,I,L)

```

      IMPLICIT REAL*(4-H,9-Z)
      REAL*8 X(2,17)
      DIMENSION Y(121,22),FX(22)
      F14=FX(L)+(K(1,4)+Y(I+1,L))-(K(1,4)+Y(I+1,L+1))-K
      (5,11)+Y(I+1,L-2)-K(5,7)+Y(I+1,L-7)-K(5,3)+Y(I+1,L-1)
      RETURN
    END
    FUNCTION FHS(FX,K,Y,I,L)
      IMPLICIT REAL*8(A-H,9-Z)
      REAL*8 X(2,17)
      DIMENSION Y(121,22),FX(22)
      FHS=FX(L)+(K(2,5)+K(5,5)+K(5,7)+Y(I+1,L)) *X(1,16)
      +Y(I+1,L-4)-K(5,2)+Y(I+1,L-3)-K(1,2)+Y(I+1,L-2)-K(5,4)
      +Y(I+1,L-1)
      RETURN
    END
    FUNCTION FHI(FX,K,Y,I,L)
      IMPLICIT REAL*8(A-H,9-Z)
      REAL*8 X(2,17)
      DIMENSION Y(121,22),FX(22)
      FHI=FX(L)+(K(1,5)+Y(I+1,L))-(K(1,5)+Y(I+1,L+1))-Y(5,16)
      +Y(I+1,L-4)-K(5,7)+Y(I+1,L-7)-K(1,8)+Y(I+1,L-7)-K(5,4)+Y(I+1,L-1)
      RETURN
    END
    FUNCTION FHT(FX,K,Y,I,L)
      IMPLICIT REAL*8(A-H,9-Z)
      REAL*8 X(2,17)
      DIMENSION Y(121,22),FX(22)
      FHT=FX(L)-K(1,1)+Y(I+1,L-1)+K(1,1)+Y(I+1,L)
      RETURN
    END
    FUNCTION FHTT(FX,K,Y,I,L)
      IMPLICIT REAL*8(A-H,9-Z)
      REAL*8 X(2,17)
      DIMENSION Y(121,22),FX(22)
      FHTT=FX(L)-K(1,1)+Y(I+1,L-1)+K(1,1)+Y(I+1,L)
      RETURN
    END
    FUNCTION FHTT(FX,K,Y,I,L)
      IMPLICIT REAL*8(A-H,9-Z)
      REAL*8 X(2,17)
      DIMENSION Y(121,22),FX(22)
      FHTT=FX(L)-K(1,7)+Y(I+1,L-1)+K(1,7)+Y(I+1,L)
      RETURN
    END
    FUNCTION FHS4(FX,K,Y,I,L)
      IMPLICIT REAL*8(A-H,9-Z)
      REAL*8 X(2,17)
      DIMENSION Y(121,22),FX(22)
      FHS4=FX(L)-K(1,3)+Y(I+1,L-1)+K(1,3)+Y(I+1,L)
      RETURN
    END
    FUNCTION FHS5(FX,K,Y,I,L)
      IMPLICIT REAL*8(A-H,9-Z)
      REAL*8 X(2,16)
      DIMENSION Y(121,22),FX(22)
      FHS5=FX(L)-K(1,4)+Y(I+1,L-1)+K(1,4)+Y(I+1,L)
      RETURN
    END
    FUNCTION FHS6(FX,K,Y,I,L)
      IMPLICIT REAL*8(A-H,9-Z)
      REAL*8 X(2,19)
      DIMENSION Y(121,22),FX(22)
      FHS6=FX(L)-K(1,5)+Y(I+1,L-1)+K(1,5)+Y(I+1,L)
      RETURN
    END

```

405(1),IMPR(24)

```
SUBROUTINE IMPR(M,KMD,T0,FRAC)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,I-Z)
DIMENSION YND(12),TS(5)
WRITE(6,105)
WRITE(6,106)XND(NS+1),YND(NS+1),XND(NS+2),YND(NS+2),XND(NS
#* 3),YND(NS+3),XND(NS+4),YND(NS+4),XND(NS+5),YND(NS+5),XND(NS+
#* 4),YND(NS+4),XND(NS+6),YND(NS+6),XND(NS+7),YND(NS+7),XND(NS+
#* 8),YND(NS+8)
DO 100 I=1,NREAC
WRITE(6,107)I,TS(I)
CONTINUE
100 FORMAT(MH,5(//),25X,"RESULTADOS DE LA SIMULACION",5(//),10X,"COMPON
#ENTES",10X,"FRACC.",PECO,2(//),10X,"PARAFINAS",1)
106 FORMAT(10X,"P=10",11X,F6.4//,10X,"P= 9",11X,F6.4//,10X,"P= 8",11X,
#* F6.4//,10X,"P= 7",11X,F6.4//,10X,"P= 6",11X,F6.4//,10X,"P= 5",11X,
#* F6.4//,10X,"NAFTENOS",2(//),10X,"N=10",11X,F6.4//,10X,"N= 9",11
#* F6.4//,10X,"N= 8",11X,F6.4//,10X,"N= 7",11X,F6.4//,10X,"A= 6",11
#* F6.4//,10X,"AROMATICOS",2(//),10X,"A=10",11X,F6.4//,10X,"A= 7",11
#* F6.4//,10X,"A= 6",11X,F6.4//,10X,"A= 5",11X,F6.4//,10X,"A= 4",11
#* F6.4//)
107 FORMAT(//),2X,"TEMPERATURA DE SALIDA DEL REACTOR ("//,10X)"="F7.3,
#* K",//)
RETURN
END
```

JRÁND.S,IMPR1



```

HDE(1),CPMIZ(24)
C     SUBPROGRAMA QUE REALIZA EL CALCULO DEL
C     CALOR ESPECIFICO PROMEDIO DE LA VITA
C
C     SUBROUTINE CPMIZ(N,Y,I,CPM)
C     IMPLICIT REAL*8 (A-H,I-Z)
C     DIMENSION Y(121,20),CP(21),YZ(21)
C     COMMON/CTK/NC,NC1,NC1A
C     COMMON/DATT/CPA(21),CPB(21),CPC(21),CPD(21)
C     CALL CFORM(N,I,Y,CP)
C     Y1=0.00
C     DO 21 L=1,N-1
C     Y1=Y(I+1,L)+Y1
C 21  CONTINUE
C     DO 22 L=1,N-1
C     Y2(L)=(Y(I+1,L)/Y1)
C 22  CONTINUE
C     G=0.00
C     DO 400 L=1,N-1
C     G=G+YZ(L)*CP(L)
C 400  CONTINUE
C     CPM=G*Y1
C     RETURN
C     DEBUG SUBCHK,INIT,SUBTRACE
C     END

```

JMADS.DAT

```

HDC(1),CPCOH(47)
C
C      SUBPROGRAMA QUE REALIZA EL CALCULO DEL
C      CALOR ESPECIFICO DEL HIDROCARBURO
C
C      SUBROUTINE CPCOH(N,I,Y,CP)
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H,Q-Z)
C      DIMENSION Y(21,22),CP(21)
C      COMMON/DATI/CPA(1),CPB(2),CPC(3),CPD(21)
C      T1=Y(I+1,22)
C      T2=T1**2
C      T3=T1**3
C      DO 1000 II=1,N-1
1000  CP(II)=CPA(II)+CPB(II)*T1+CPC(II)*T2+CPD(II)*T3
C      CONTINUE
C      RETURN
C      DEBUG SUBCHK,INIT,SUBTRACE
C      END
JMAHDS.CPME7

```

HDD(1),MLLP(10)

```
      SUBROUTINE SOLPOL (M,N,S,Y,PR,XM,TARD)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,I-Z)
      DIMENSION XM(101,20),Y(101,20),PM(20),YM(101,20)
      DIMENSION YM4(101,20),RO(20),XMLE(101,20),YML(101,20)
C
C      SUBPROGRAMS ONE CALCULA LAS FRACCIONES MOL Y PISO
C
      TEMP=Y(NS+1,7)
      Y(NS+1,21)=Y(NS+1,20)+Y(1,21)
      Y=0.0
      DO 21 J=1,N-1
      Y2=YD+Y(NS+1,J)
21     CONTINUE
      DO 23 J=1,N-1
      YW(NS+1,J)=Y(NS+1,J)/Y1
23     CONTINUE
C
      YM5=0.00
      DO 13 J=1,N-1
      IF(J.GE.7)THEN
      IF(J.LE.10)THEN
      YM5=YM5+YW(NS+1,J)
      GO TO 13
      ELSE
      IF(J.EQ.N-1)GO TO 161
      END IF
      GO TO 13
2161    YM5=YM5+YW(NS+1,J)
      GO TO 13
      ELSE
      END IF
213     CONTINUE
      DO 14 J=1,N-1
      IF(J.GE.7)THEN
      IF(J.LE.10)THEN
      YML(NS+1,J)=YW(NS+1,J)/YM5
      GO TO 14
      ELSE
      IF(J.EQ.N-1)GO TO 151
      END IF
      GO TO 14
2151    YML(NS+1,J)=YW(NS+1,J)/YM5
      GO TO 14
      ELSE
      END IF
214     CONTINUE
      DO 25 J=1,N-1
      XM(NS+1,J)=PM(J)*YW(NS+1,J)
25     CONTINUE
C      CALCULO DE LA FRACCION VOLUMEN
C
      DO 15 J=1,N-1
      YM4(NS+1,J)=XM(NS+1,J)/RO(J)
215     CONTINUE
      YM4=0.00
      DO 16 J=1,N-1
      XM6=XM6+YML(NS+1,J)
216     CONTINUE
      DO 17 J=1,N-1
```

```

17  YH4(NS+1,J)=YH4(NS+1,J)/XM6
    CONTINUE
    XMS=0.0
    XMA=0.00
    DO 27 J=1,N-1
    IF(J.GE.7)THEN
    IF(J.LE.11)THEN
    XMS=XMS+XMT(NS+1,J)
    GO TO 27
    ELSE
    IF(J.GE.N-1)GO TO 2
    XMC=XMA+XMT(NS+1,J)
    END IF
    GO TO 27
2   XMT=XMS+XMS(NS+1,J)
    GO TO 27
    ELSE
    XMA=XMA+XMT(NS+1,J)
    END IF
27  CONTINUE
    DO 29 J=1,N-1
    IF(J.GE.7)THEN
    IF(J.LE.11)THEN
    XML(NS+1,J)=XMT(NS+1,J)/XMS
    GO TO 29
    ELSE
    IF(J.GE.N-1)GO TO 5
    XM3(NS+1,J)=XMT(NS+1,J)/XMA
    END IF
    GO TO 29
5   XML(NS+1,J)=XMT(NS+1,J)/XMS
    GO TO 29
    ELSE
    XM3(NS+1,J)=XMT(NS+1,J)/XMA
    END IF
29  CONTINUE
    RETURN
C   DEJUG SUBCHK,INIT,SUBTRACE
    END

```

JMAHDS.HOLPE





\*12,670-19, \*16,740-19, \*17,6750-19, \*2,0010-19, \*3,7030-17, \*33,440-18,  
\*20,8470-19, \*16,340-19, \*11,110-19, \*1,150-09, \*20,471-09, \*16,820-09,  
\*34,370-09, \*11,730-09, \*17,000-09, \*130-09/  
END

JM1HDS.DAT4

NOMENCLATURA :

$U_s$	- Velocidad Superficial	Pie/h
$C_A$	- Concentración molar	Lb/Pie <sup>3</sup>
$\rho_s$	- Densidad del Lecho	Lb/Pie <sup>3</sup>
$R_A$	- Velocidad de Reacción	Lbmol/Lbcat h
$\Delta H$	- Calor de Reacción	KCal/Kmol
$U$	- Coeficiente global de transferencia de calor	KCal/m <sup>2</sup> hr °C
$T$	- Temperatura	°K
$C_p$	- Calor Especifico	KCal/Kmol °K
$P_T$	- Presión Total	Atm.
$f$	- Factor de Fricción	
$\rho_g$	- Densidad del Gas	Kg/m <sup>3</sup>
$D_p$	- Diámetro de la Partícula	m
$V$	- Volumen del Reactor	m <sup>3</sup>
$W$	- Peso del Catalizador	Lbs
$F$	- Flujo molar	Lbmol/hr
$Y_A$	- Relación molar	$N_{HC} / N_O$
$A$	- Area transversal	m <sup>2</sup>
$N_O$	- Flujo Molar de Carga	Lbmol/h
$N_{HC}$	- Flujo molar de Hidrocarburo	Lbmol/h
$r$	- Espacio Velocidad Molar <sup>-1</sup>	Lb h/Lbmol