



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

FACULTAD DE QUIMICA

**ANALISIS DE UN PROCESO DE DESTILACION REACTIVA
PARA HIDRODESULFURACION PROFUNDA DEL DIESEL**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERIA

INGENIERIA QUIMICA – INGENIERIA DE PROCESOS

P R E S E N T A :

AMADO SALVADOR GRANADOS AGUILAR

TUTOR:

DR. TOMAS VIVEROS GARCIA



MEXICO, D.F., AÑO 2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Martín Guillermo Hernández Luna

Secretario: Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia

Vocal: Dr. Rafael Herrera Nájera

1^{er} Suplente: Dr. José Antonio Muñoz Arroyo

2^{do} Suplente: Dr. Tomás Viveros García

Lugar en donde se realizó la tesis:

FACULTAD DE QUIMICA, UNAM

TUTOR DE TESIS:

DR. TOMAS VIVEROS GARCIA

Prefacio

Esta tesis ha sido integrada como trabajo final para optar por el grado de Doctor en Ingeniería, Campo del Conocimiento Ingeniería Química, Campo Disciplinario Ingeniería de Procesos, en el marco del Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México.

El trabajo fue desarrollado en el Departamento de Matemáticas de la Facultad de Química de la UNAM, a partir de febrero de 2001 bajo la supervisión del Dr. Tomás Viveros García, profesor adscrito a la Universidad Autónoma Metropolitana Plantel Iztapalapa, a quien quiero hacer patente mi más profundo reconocimiento por el interés que siempre mostró en el desarrollo del trabajo, por su dirección así como sus valiosas observaciones y contribuciones y, ante todo, por su gran calidad humana.

Quiero manifestar, también, mi mayor reconocimiento a quienes me han acompañado y auxiliado en el desarrollo de este proyecto, en especial a:

- Mi esposa Valia y mis hijos Salvador y Valia, sin quienes este proyecto no sería.
- Mis padres, que no están aquí, pero están conmigo, porque esto les hubiera gustado.
- Mis hermanos y hermanas, quienes aún en la distancia, siempre están presentes.
- Mis sobrinos y sobrinas, por el gusto de ser su tío.
- Andrea, Julio, Armando y Andrea, por permitir integrarme en su espacio-tiempo.
- Mi amigo Eduardo Pérez Cisneros, por su muy importante colaboración, apoyo y asesoría.
- Mis sinodales, por su acuciosa revisión y valiosas observaciones.
- Mi Comité Tutoral, por su gran disposición y elevado compromiso para con este trabajo.
- Mi maestro César Rincón Orta, por quien aprendo cada día más a enseñar.
- Mis compañeros del Depto. de Matemáticas, por compartir la vida académica y humana.
- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT, por el apoyo económico.

A todos ustedes está dedicado este trabajo.

Amado Salvador Granados Aguilar
México, D.F., Abril de 2008

Indice General

PREFACIO

INTRODUCCION 1

1 ANTECEDENTES 4

- 1.1 Estado del Arte en hidrodesulfuración profunda de diesel 4
- 1.2 Tecnología para hidrodesulfuración profunda de diesel en dos etapas 11
- 1.3 Proceso de destilación reactiva por lotes 12
 - 1.3.1 Cálculo de curvas residuales reactivas 13
- 1.4 Motivación y objetivos del presente trabajo 14

2 MODELAMIENTO DEL PROCESO DE DESTILACION REACTIVA PARA HIDRODESULFURACION PROFUNDA DE DIESEL 16

- 2.1 El sistema reactivo 16
- 2.2 Modelos cinéticos 20
 - 2.2.1 Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno 21
 - 2.2.2 Hidrodesulfuración de 4-metildibenzotiofeno 22
 - 2.2.3 Hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno 25
- 2.3 Formulación del modelo: Proceso de destilación reactiva por lotes 26

3 VISUALIZACION GRAFICA DEL ESPACIO REACTIVO: MAPAS DE CURVAS RESIDUALES 34

- 3.1 Estimación de propiedades termodinámicas 34
- 3.2 Cálculo del equilibrio de fases 36
- 3.3 Prueba de estabilidad de fases 36
- 3.4 Determinación de puntos críticos multicomponentes 39
- 3.5 Visualización del espacio reactivo 40
 - 3.5.1 Espacios vectoriales: Bases y dimensión 40
 - 3.5.2 Generalización del sistema reactivo 46
 - 3.5.3 Selección de *elementos* 47
 - 3.5.4 Fracción de *elemento* 49
 - 3.5.5 Determinación del espacio de composición 51
 - 3.5.6 Localización de los componentes de la mezcla reactiva 54
- 3.6 Cálculo de los mapas de curvas residuales 60
 - 3.6.1 Curvas residuales no reactivas 60
 - 3.6.2 Curvas residuales reactivas 61
 - 3.6.3 Algoritmo de cálculo de las curvas residuales 61

3.6.4	Diagrama de flujo para el cálculo de las curvas residuales	63
-------	--	----

4 RESULTADOS Y DISCUSION 64

4.1	Consideraciones particulares para el cálculo	64
4.2	Curvas residuales no reactivas	66
4.2.1	Diagramas $x,y-T$ para destilación no reactiva de DBT	68
4.2.2	Diagramas $x,y-T$ para destilación no reactiva de 4-MDBT	70
4.2.3	Diagramas $x,y-T$ para destilación no reactiva de 4,6-DMDBT	71
4.3	Curvas residuales reactivas	72
4.3.1	Curvas residuales reactivas para HDS de DBT	73
4.3.2	Curvas residuales reactivas para HDS de 4-MDBT	79
4.3.3	Curvas residuales reactivas para HDS de 4,6-DMDBT	83
4.4	Diagramas $x,y-T$ para destilación reactiva	88
4.4.1	Diagramas $x,y-T$ para destilación reactiva de DBT	89
4.4.2	Diagramas $x,y-T$ para destilación reactiva de 4-MDBT	92
4.4.3	Diagramas $x,y-T$ para destilación reactiva de 4,6-DMDBT	97
4.5	Evolución temporal y reactividad comparada de los compuestos azufrados refractarios presentes en el diesel	102
4.6	Diseño conceptual de un proceso de destilación reactiva para hidrodesulfuración de diesel	106
4.6.1	Diseño de procesos de destilación reactiva	106
4.6.2	Sistemas reactivos ternarios	107
4.6.3	Esquema conceptual de una columna de destilación reactiva para hidrodesulfuración profunda de diesel	108

CONCLUSIONES 110

APÉNDICE A Cálculo de propiedades termodinámicas empleando métodos de contribución de grupos 114

APÉNDICE B Regla de las fases para sistemas reactivos y equilibrio Líquido-vapor 116

APÉNDICE C Determinación de fracciones molares de componente a partir de fracciones de *elemento* conocidas 122

BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS 125

Introducción

El proceso convencional de hidrodesulfuración (HDS) que se verifica en las refinerías de crudo emplea diversos tipos de reactores catalíticos que funcionan bajo principios similares de operación (Furimsky, 1998); entre los que se encuentran el reactor de lecho fijo, recurrentemente usado para procesamiento de cargas ligeras, y el reactor de lecho móvil que ha demostrado ser más eficiente para el tratamiento de cargas pesadas. Los catalizadores que se emplean en este proceso se seleccionan de acuerdo con las propiedades de la carga e incluyen catalizadores de molibdeno o tungsteno con níquel o cobalto como promotor y soportados regularmente en γ -alúmina, zeolita, sílica o aluminosilicatos (Choi y col., 2003). El diesel producido a través de este proceso contiene una cantidad de azufre de entre 250 y 500 partes por millón en peso (ppm), dependiendo de la calidad de crudo procesado en el centro de refinación.

Los compuestos azufrados que permanecen en el diesel producido a través del proceso de hidrodesulfuración convencional generan una serie de problemas de carácter ambiental que repercuten directamente en la salud pública, como puede ser la lluvia ácida, provocada por la presencia de especies SO_x , que se producen mediante la oxidación de los compuestos azufrados en la atmósfera. Adicionalmente, las especies azufradas presentes en la fase reactiva compiten por ocupar los sitios activos del catalizador de hidrodesulfuración, por lo que su presencia en esta fase es un factor determinante en la disminución de su capacidad así como para el incremento en la emisión de partículas (humos y polvos) y de especies NO_x altamente contaminantes. Los principales efectos en el medio ambiente que presentan las partículas SO_x se observan en el incremento de las enfermedades respiratorias en los seres humanos, en la degradación de la visibilidad y en el deterioro de las edificaciones en zonas urbanas; mientras que los óxidos de nitrógeno son precursores del ozono y contribuyen de manera significativa con la emisión de humo, por lo que se presume que tienen una gran influencia en el proceso de calentamiento global (Choi y col., 2003).

A partir de la década de los 90 se observa una gran preocupación a nivel mundial por el acelerado deterioro en la calidad del ambiente, esta preocupación ha obligado a que los países industrializados consideren la necesidad de establecer regulaciones mucho más estrictas en torno al contenido de azufre en el diesel que se emplea como combustible tanto en vehículos automotores como en maquinaria y equipo industrial. En este sentido, la Unión Europea (UE) acordó reducir el contenido máximo de azufre en el diesel a 350 partes por millón en peso (ppm) para el año 2000 y a 50 ppm a partir del año 2005 (Van Looij y col., 1998), mientras que en los Estados Unidos (EUA) la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) ha establecido 500 ppm como límite superior promedio para el diesel que se emplea en maquinaria y equipo a partir del año 2007 y 15 ppm para el diesel destinado a vehículos automotores en el año 2010 (EIA, 2001).

Esta reducción en el contenido de azufre del diesel requerida, resulta ser un verdadero desafío para la industria de la refinación del petróleo debido a que promueve cambios no

previstos originalmente en el proceso convencional de hidrodesulfuración, en términos de modificación de los catalizadores empleados y/o de la tecnología involucrada en el proceso y el desarrollo de una nueva generación de catalizadores. Actualmente se sabe que el diseño de un proceso capaz de hidrodesulfurar de forma más eficiente el diesel (hidrodesulfuración profunda) presenta una gran dificultad debido principalmente a la presencia de cierto tipo de compuestos azufrados altamente refractarios: el dibenzotiofeno y sus derivados alquilados, en particular el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), siendo éste último el menos reactivo en la hidrodesulfuración (Whitehurst y col., 1998; Gates y Topsoe, 1997 y Shafi y Hutchings, 2000). Debido a esta baja reactividad y con el objetivo de obtener mejores combustibles, un proceso de hidrodesulfuración profunda implica disponer de catalizadores comerciales con mayor actividad catalítica, así como de cambios estructurales en la configuración de las refinerías actualmente en operación para incrementar la conversión de los compuestos azufrados más refractarios presentes en el diesel (Topsoe y col., 2005). Por ejemplo, las refinerías mexicanas que producen actualmente un diesel que contiene de 150 a 300 ppm de azufre, tendrán que realizar un gran esfuerzo, tanto a nivel de investigación como en términos económicos, para alcanzar la especificación de 15 ppm.

Bajo esta perspectiva, es evidente que el estudio y/o análisis de alternativas tecnológicas, económica y técnicamente viables, tendientes a producir diesel que satisfaga las más rígidas regulaciones en términos de contenido de azufre debe ser considerado como un proyecto de alta prioridad.

En este trabajo se plantea el análisis de un proceso de destilación reactiva para hidrodesulfuración profunda del diesel como una alternativa que permita obtener un producto que satisfaga las nuevas especificaciones establecidas internacionalmente.

En el primer capítulo se verifica una cuidadosa revisión del estado del arte alrededor de la hidrodesulfuración profunda de diesel, la investigación que se ha realizado tanto en la optimización del proceso convencional como en el desarrollo de catalizadores y procesos alternativos y/o complementarios. Se presenta también el trabajo desarrollado en el proceso de destilación reactiva mostrando la relevancia que ésta ha cobrado como un proceso altamente eficiente en la industria química.

En el segundo capítulo y con fundamento en la investigación publicada, se define el sistema reactivo y se establece un modelo que representa al proceso de destilación reactiva por lotes para la hidrodesulfuración de los compuestos refractarios contenidos en el diesel. Asimismo, se puntualizan los requerimientos termodinámicos, cinéticos y operativos que permitirán modelar el sistema de reacción.

En el tercer capítulo se discuten y desarrollan los procesos de cálculo y se formalizan los algoritmos que permiten realizar cálculos de equilibrio de fases con reacción química y puntos críticos en los sistemas multicomponentes involucrados por las rutas individuales de hidrodesulfuración de los compuestos azufrados refractarios presentes en el diesel, desulfuración directa (hidrogenólisis) e hidrogenación, así como su combinación. Este proceso de cálculo se verifica para cada uno de los tres compuestos refractarios:

dibenzotiofeno (DBT), 4 metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6 dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

El modelo de destilación reactiva asume que la reacción se verifica a presión constante en un proceso de separación por lotes cargado con un catalizador de hidrotratamiento (HDT) y que se calienta siguiendo una determinada estrategia de suministro de calor. El modelo para equilibrio líquido-vapor establecido requiere de los valores de los coeficientes de fugacidad en las dos fases, éstos coeficientes se determinan a través del empleo de una ecuación de estado mientras que el efecto de la reacción química se determina a través de expresiones cinéticas del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen y Watson (LHHW) publicadas en la literatura abierta.

En este capítulo se presenta, asimismo, lo que constituye una importante contribución de este trabajo, un esquema innovador –basado en el modelo químico– que permite visualizar el comportamiento de los diversos sistemas planteados mediante diagramas reactivos de fases ternarios, en los que se construyen mapas de curvas residuales reactivas.

Con base en los algoritmos desarrollados, se llevó a cabo la simulación del proceso de destilación reactiva de una mezcla compuesto azufrado-hidrógeno-disolvente, con una concentración estandarizada de compuesto azufrado y una relación hidrógeno/compuesto azufrado apropiada, para una serie de disolventes, simulando la naturaleza de la mezcla del diesel. La información obtenida, como resultado de la simulación, se presenta tanto en forma de diagramas multicomponentes de fases como en mapas de curvas residuales para una mejor visualización del comportamiento de equilibrio de fases de la mezcla reactiva y su comparación con respecto al comportamiento de la mezcla no reactiva. Los mapas de curvas residuales se dibujan en diagramas reactivos triangulares.

En el capítulo 4 se presenta una serie de diagramas de fases –reactivos y no reactivos– calculados para los compuestos azufrados refractarios presentes en el diesel, considerando destilación simple de las mezclas modelo, destilación reactiva vía rutas de reacción individuales y simultáneas así como las variaciones que involucra la modificación de los parámetros de operación (presión y parámetro de reacción-separación) además del efecto que presenta la disolución con diferentes tipos de disolvente. Con base en la discusión precedente, se plantea también un esquema conceptual de diseño teórico de una columna de destilación reactiva para hidrodesulfuración profunda de diesel.

En el capítulo 5, finalmente, se establece una serie de conclusiones fundamentadas en la discusión de los mapas de curvas residuales y diagramas reactivos de fases construidos anteriormente y presentados en el capítulo 4, que constituyen la verificación de la hipótesis formulada acerca de la viabilidad de la destilación reactiva como un complemento al proceso convencional de hidrodesulfuración para obtener diesel con muy bajo contenido de azufre.

Capítulo 1

Antecedentes

Las afectaciones al medio ambiente y a la salud pública probablemente provocadas por la combustión del diesel que se produce actualmente (con un contenido de compuestos azufrados en el rango de 150-300 ppm en peso), vía vehículos automotores, maquinaria y equipo, ha generalizado una preocupación compartida a nivel internacional; esencialmente orientada en el sentido de efectuar cambios sustanciales en las especificaciones del diesel. Actualmente queda muy claro que la calidad de este combustible debe depurarse con el objetivo de mejorar, tanto la eficiencia de combustión de los motores como el funcionamiento del sistema de limpieza de sus gases de escape. En el momento en que adquiera vigencia una especificación más rígida en cuanto al contenido de azufre en el diesel, las refinerías deberán ser capaces de desulfurar todos los compuestos azufrados presentes en la mezcla.

En la Tabla 1 se muestran las especificaciones actuales para diesel establecidas por la Agencia de Protección al Ambiente, de los Estados Unidos (US EPA); asimismo, se presentan las anteriores regulaciones, para efectos de comparación (Song., 2003).

Tabla 1 Regulaciones US EPA para el contenido de azufre en diesel (abril de 2003)

Categoría	Año			
	1989	1993	2006	2010
Diesel para uso en vehículos automotores, ppm	5000 (con No. mínimo de cetano de 40)	500	15 (regulado en el año 2001, excluye refinerías pequeñas)	15 (regulado en el año 2001, aplica a todas las refinerías)
Diesel para uso en maquinaria y equipo, ppm	20000	5000	500 (propuesto en el año 2006 para su aplicación en 2007)	15 (propuesto en el año 2003 para su aplicación en 2010)

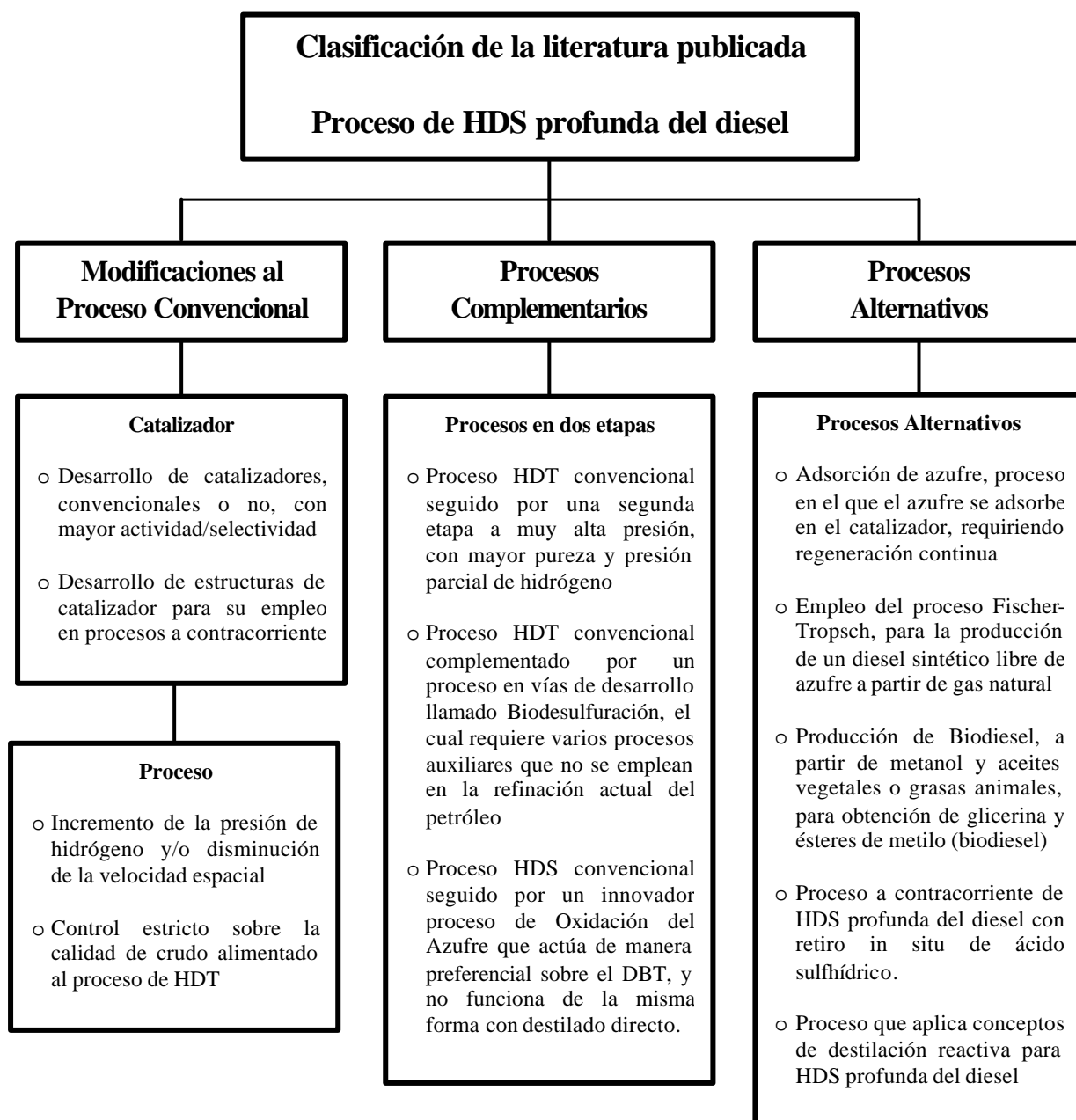
1.1 Estado del Arte en hidrodesulfuración profunda de diesel.

Con el objetivo de transformar los compuestos de azufre presentes en el diesel, en tal cantidad que permita alcanzar las especificaciones establecidas por las nuevas regulaciones, se ha acelerado la investigación para el desarrollo de procesos alternativos de hidrodesulfuración profunda, entre los que se encuentran:

- Desarrollo de nuevos catalizadores con mejor actividad y selectividad con respecto a los que se emplean en el proceso de hidrodesulfuración convencional.

- Modificación de las condiciones de operación del proceso para aumentar su eficiencia, especialmente mediante el incremento de la presión de hidrógeno,
- Proceso de hidrodesulfuración profunda en dos etapas; en donde el proceso convencional se complementa con una segunda etapa que debe ser operada en condiciones más severas de presión,
- Implementación de nuevas combinaciones de catalizadores y sinergias con procesos no catalíticos, fundamentadas en un mayor conocimiento de las reacciones químicas que se verifican en el proceso
- Aplicación del concepto de destilación reactiva para hidrodesulfuración profunda.

La mayoría de los trabajos antes mencionados se encuentran publicados en literatura abierta y pueden ser clasificados de acuerdo al siguiente esquema:



En el trabajo reportado por Knudsen y col. (1999) se establece que existen dos caminos alternativos para optimizar el proceso de hidrodesulfuración convencional con el objetivo de alcanzar las nuevas especificaciones: el primero mediante el incremento de la actividad del catalizador y el segundo a través del mejoramiento en la operación de las unidades. Por otra parte, en una serie de trabajos más recientes se inclinan por sustituir el proceso convencional por otro proceso más eficiente o complementarlo mediante un proceso consecutivo de HDS profunda (Sakanishi y col., 1991 y 1992; Takatsuka y col., 1997; Van Looij y col., 1998; CDTech, 2000; EIA, 2001; Podrebarac y col., 2001; Pérez-Cisneros y col., 2002; Groten y col., 2002; Breysse y col., 2003; Song y Ma, 2003; Choi y col., 2003 y 2004; Ojeda y Krishna, 2004; Cheng y col., 2004; Viveros y col., 2005)

En términos del desarrollo de nuevos catalizadores para hidrodesulfuración profunda del diesel, se han dedicado enormes esfuerzos para establecer relaciones entre la estructura del catalizador y su reactividad hacia las diferentes moléculas azufradas más refractarias presentes en el sistema (Gates y col., 1997 y Topsoe y col., 2005).

El Laboratorio Nacional Argonne (2001), entidad asociada con el Departamento de Energía (DOE) de los Estados Unidos de Norteamérica (EUA), ha identificado nuevos catalizadores para hidrodesulfuración de diesel con mayor actividad y selectividad. Los investigadores de Argonne sintetizaron y probaron los catalizadores a temperatura de 673 K y presión manométrica de 27 atmósferas, y estiman que es posible obtener un óptimo proceso de HDS a temperaturas y/o presiones más bajas aún para la hidrodesulfuración de los crudos más pesados.

Breysse y col. (2003) refieren que el interés generado por el empleo de catalizadores de carburo de metales de transición soportados en carbón, γ -alúmina o no soportados en el proceso de hidrotratamiento (HDT) radica en que tales catalizadores presentan propiedades de hidrogenación muy altas; los trabajos que Da Costa y col. (2002) y Manoli y col. (2004) se refieren a la experimentación de la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) con catalizadores de carburo de molibdeno promovidos y no promovidos con fósforo, soportados en γ -alúmina a temperatura de 613 K y presión de 40 atmósferas. En este trabajo se asegura que, a partir de los datos cinéticos obtenidos, la selectividad de la reacción contrasta absolutamente con la que se obtiene empleando catalizadores comerciales de cobalto-molibdeno y níquel-molibdeno sulfurados, bajo las mismas condiciones de temperatura y presión.

Con respecto al mejoramiento en la operación de la unidad, en el mismo trabajo de Knudsen y col. (1999) así como en el de Song y Ma (2003), se ha discutido de manera muy extensa la influencia de variables como la cantidad de catalizador, la presión parcial de hidrógeno, la relación de recirculación gas/hidrocarburo y la distribución de líquido y gas al interior del reactor. A partir de la revisión de éstos trabajos existe la posibilidad, al menos aparentemente, de obtener un diesel con bajo contenido de azufre a través del incremento en la presión parcial de hidrógeno y la reducción de la concentración de ácido sulfhídrico en el seno del líquido.

La Administración para Información de Energía (EIA, 2001), adscrita al Departamento de Energía de EUA, ha reportado una amplia investigación acerca de tecnologías para hidrodesulfuración profunda del diesel. Esta revisión indica que los actuales procesos convencionales son susceptibles de modificación para producir diesel con menos de 10 ppm de azufre y que existen algunas refinerías en donde se produce actualmente diesel con esta calidad, sin embargo, su producción es muy limitada; por lo que es muy importante considerar que la existencia de esta tecnología no se puede traducir en su disponibilidad inmediata para todas las refinerías, sino que la extensión de los procesos de desulfuración profunda de diesel exigirá a muchas refinerías invertir en su reconversión o en la construcción de unidades nuevas, de acuerdo a su tamaño, complejidad, y calidad del crudo que procesan.

Algunas refinerías pueden tener capacidad para reducir el contenido de azufre en el diesel, hasta un cierto nivel, alternando la calidad (contenido de azufre) del crudo tratado; sin embargo, el empleo de este recurso no garantiza una reducción de azufre suficiente para satisfacer las nuevas especificaciones. Por ejemplo, en Inglaterra se encuentra en operación una refinería capaz de producir diesel que contiene de 10 a 20 ppm de azufre y que consiste en una unidad diseñada originalmente para producir diesel con 500 ppm, cuyo reactor de hidrotreamiento tiene dos camas catalíticas y opera a una presión manométrica de aproximadamente 65 atmósferas; actualmente se ha modificado su operación mediante la reducción de la velocidad espacial (LHSV) y el empleo de un nuevo catalizador con mayor actividad catalítica (Gerritson L.A, y col., 2000). Su carga consiste en gasóleo ligero (LGO) con un contenido de azufre de aproximadamente 1,800 ppm, obtenido a partir de crudo de bajo azufre y se ha observado que todo incremento en el contenido de azufre de la carga repercute en una notable disminución en la rapidez de hidrodesulfuración del catalizador.

Otras refinerías requerirán una modificación sustancial de su proceso para poder producir diesel con bajo contenido de azufre, estas modificaciones pueden incluir desde el replanteamiento de las condiciones de operación hasta nuevas configuraciones de las unidades de hidrodesulfuración. Por ejemplo, en algunos países europeos y en el estado de California, EUA, actualmente se encuentra disponible comercialmente, solo que de manera limitada, un diesel de muy bajo contenido de azufre, Suecia fue el primer país que impuso especificaciones de calidad muy estrictas para el diesel, en donde se establecieron los requisitos de número de cetano mínimo de 50, máximo de 10 ppm de azufre y máximo 5 por ciento en volumen de aromáticos. Con el objetivo de alcanzar estas especificaciones se instaló una planta de hidrotreamiento basada en un sistema integrado de reactores en dos etapas con retiro intermedio de gas a alta presión, que procesa gasóleo ligero (LGO) para producir diesel con menos de 1 ppm de azufre y 2.4 por ciento en volumen de aromáticos (Van der Linde y col., 1999). Esta instalación es altamente selectiva en la calidad del crudo alimentado, lo que le permite alcanzar las especificaciones establecidas, de manera que no puede generalizarse a la mayoría de las refinerías.

En el año 1999, la firma Arco (Arco, 1999) anunció la producción de diesel mejorado que se produce a partir del crudo empleado regularmente en su refinería de California. Este tipo de diesel se obtiene a través de la modificación del proceso y las condiciones de operación, mediante la HDS por lotes con un frecuente retiro selectivo de una fracción aromática sulfurosa de la corriente de alimentación a la unidad. Este proceso se diseñó para producir

un diesel que satisfaga los requerimientos de flotillas y autobuses en áreas urbanas y sus atributos de calidad reportados incluyen menos de 10 ppm de azufre, menos de 10 por ciento de aromáticos, y número de cetano de 60, entre otros.

El informe de la EIA (2000) reporta asimismo que actualmente se encuentran en etapa experimental algunas nuevas tecnologías que podrían reducir el costo de desulfuración del diesel, entre las que se encuentran:

Adsorción de azufre.- Actualmente empleada en los centros de distribución, esta tecnología fue desarrollada por Phillips Petroleum para la desulfuración de gasolina, cuya diferencia con el hidrotreamiento (HDT) convencional es que el azufre presente en los compuestos azufrados se adsorbe sobre el catalizador después de que la mezcla de alimentación y el hidrógeno interactúan con el mismo, de tal manera que el catalizador debe ser regenerado frecuentemente. Phillips promueve la aplicación de esta tecnología para obtención de diesel como una opción que permite optimizar costos de producción con respecto al proceso convencional de HDT.

Biodesulfuración.- Tecnología que emplea bacterias como enzimas para eliminar el azufre. En este proceso, un compuesto como el DBT y/o sus derivados alquilados, se oxida con microorganismos genéticamente diseñados y el azufre se elimina mediante la formación de una sal sulfatada soluble en agua. Su aplicación está limitada por el requerimiento de nuevos procesos auxiliares a la refinación del petróleo, que incluyen un fermentador del biocatalizador para regenerar los microorganismos, su sensibilidad a las condiciones ambientales (esterilización, temperatura, tiempo de residencia del biocatalizador) y la exigencia de que el reactor de HDT continúe operando para suministrar una alimentación baja en azufre a la unidad de biodesulfuración. Este proceso ha sido probado a nivel laboratorio y no se han desarrollado sus diseños detallados de ingeniería así como tampoco una estimación de sus costos.

Oxidación de azufre.- En este proceso se forma una emulsión agua-aceite en la que los compuestos azufrados reaccionan con H_2O_2 u otro oxidante para formar sulfonas, que son separadas de los hidrocarburos para un procesamiento posterior, mientras que la mayoría del peróxido puede recuperarse y reciclarse. Las ventajas que ofrece esta nueva tecnología incluyen bajo costo, menor presión y temperatura en el reactor, tiempo de residencia corto, ninguna emisión y ningún requerimiento de hidrógeno. Por otra parte, el proceso de oxidación de azufre trata de manera preferencial al dibenzotiofeno pero no funciona de la misma manera con destilado directo, además de que presenta algunas pérdidas en volumen debido a que el proceso retira las moléculas que contienen azufre.

Estas alternativas cuentan con estímulos de organismos gubernamentales como la EPA pero es improbable que puedan tener efectos significativos en la producción de diesel con bajo contenido de azufre antes del año 2010.

Adicionalmente se reporta el desarrollo de otros métodos para producir diesel a partir de gas natural y grasas orgánicas, pero éstos resultan muy costosos. Por ejemplo, el proceso Fischer-Tropsch se emplea en la planta Moss gas, en Sudáfrica como una alternativa para disponer comercialmente de diesel con muy bajo contenido de azufre sin pasar por un

proceso de desulfuración. Su viabilidad depende de los costos de capital, del mercado para los productos de petróleo y de los posibles precios para el tipo de combustible que produce, del valor de subproductos tales como el calor y el agua, del costo de gas de alimentación y de la disponibilidad de infraestructura.

Otra vía alterna consiste en la producción de biodiesel, mediante un proceso catalítico, en el que una grasa animal o un aceite vegetal reacciona con alcohol (como metanol). La operación, en general, involucra la mezcla del catalizador (NaOH o KOH, normalmente) con un exceso de metanol para producir glicerina y metilésteres o biodiesel, el exceso de metanol se recupera para su posterior reutilización. El biodiesel es un fuerte disolvente, por lo que su transportación y almacenamiento debe observar medidas apropiadas, en virtud su posible acción corrosiva sobre la pintura y/o el diesel (obtenido mediante el proceso convencional) que permanecen en las líneas de tubería; y que puede generar algún tipo de problemas en las máquinas que lo consumen.

Otros esfuerzos que se han concentrado en torno a la investigación de procesos de hidrodesulfuración profunda del diesel involucran alternativas bastante atractivas en términos de diseño, así por ejemplo, en el trabajo de Van Hasselt y col. (1999) se establece que la operación a contracorriente de un reactor de lecho de goteo conduce a una mayor reducción del contenido de azufre en el diesel con respecto a la operación convencional a corriente paralela, asimismo demostraron que las limitaciones de inundación del reactor pueden ser superadas empleando una estructura monolítica para sostener al catalizador; sin embargo, Song y Ma (2003) previenen acerca de las posibles dificultades que implica el diseño de un reactor a contracorriente para hidrotratamiento, referidas estrictamente al contacto líquido-vapor así como a la formación de puntos calientes en el interior del reactor. Ojeda y Krishna (2004) desarrollan una serie de consideraciones acerca del diseño de reactores para hidrodesulfuración de diesel a contracorriente con retiro *in situ* de ácido sulfhídrico y establecen, mediante estudios de simulación, que este proceso beneficia la cinética de hidrodesulfuración por el retiro del ácido sulfhídrico (H_2S) de la fase reactiva, lo que repercute un menor requerimiento de catalizador (de alrededor de 20%) comparado con el de contacto a corriente paralela; adicionalmente, la ausencia de ácido sulfhídrico en el líquido permite que la velocidad de reacción del dibenzotiofeno (DBT) sea muy alta en zonas cercanas a la base del lecho catalítico, lo que permite reducir el contenido de azufre a menos de 50 ppm.

Ma y col. (1994) han desarrollado el concepto de un esquema de reactor en tres etapas para hidrodesulfuración de gasóleo, que combina las características de baja concentración de ácido sulfhídrico en la etapa final, operación a contracorriente y destilación reactiva. Este reactor consta de tres camas catalíticas que operan a diferentes temperaturas, las dos camas inferiores se cargan con catalizador de níquel-molibdeno (Ni-Mo) y la superior con cobalto-molibdeno (Co-Mo); el hidrógeno se alimenta desde el fondo y el gasóleo se alimenta entre la cama superior con catalizador Co-Mo y la intermedia con catalizador Ni-Mo. Los compuestos azufrados más ligeros son desulfurados en la cama superior mientras que los compuestos más refractarios se desulfuran en condiciones más severas sobre el catalizador Ni-Mo en la parte baja del reactor, en donde además de que la concentración de ácido sulfhídrico es muy baja y no afecta la cinética de la reacción, se introduce el hidrógeno. Posteriormente Choi y col. (2003) llevan a la práctica este concepto a través del desarrollo

experimental de un proceso hidrodesulfuración profunda de gasóleo por medio de un reactor catalítico en dos etapas para obtener cantidades de azufre menores de 15 ppm. En este reactor las especies de azufre más reactivas que abundan en el gasóleo se desulfuran en la primera etapa, produciendo ácido sulfhídrico que se retira o diluye en H_2 , entre la primera y segunda etapas, para facilitar la HDS profunda en etapa posterior.

En el contexto del presente trabajo, el proceso de destilación reactiva se ha revelado como un proceso híbrido de separación-reacción altamente promisorio para muchos sistemas reactivos, su aplicación se considera de gran utilidad para procesos cuyas reacciones están limitadas por el equilibrio químico y ha sido aplicada con gran éxito en la producción de acetato de metilo (Agreda y col., 1990) y de éter metiliterbutílico (Smith y Huddleston, 1982). El gran interés que ha generado la aplicación del concepto de destilación reactiva se complementa con el desarrollo de diversos algoritmos de simulación relacionados con la operación (Abufares y Douglas, 1995) y el control (Monroy y col., 2000) del proceso.

Actualmente no se dispone de mucha información acerca de la aplicación de destilación reactiva al proceso de hidrodesulfuración profunda del diesel; por ejemplo, Hidalgo-Vivas y Towler (1998) presentaron diferentes diagramas de procesos de destilación reactiva para reducir el contenido de azufre por debajo de 500 ppm sin un incremento significativo en el consumo de hidrógeno y con integración de energía; sin embargo no mostraron cómo se puede aplicar esta tecnología. Taylor y Krishna (2000) discutieron acerca de la posibilidad de aplicar los conceptos de destilación reactiva en procesos de hidrodesulfuración de aceites pesados, posteriormente Krishna (2002) mostró como podría llevarse a cabo esta aplicación, en términos muy generales. De manera similar, la compañía CDTech (2000) afirma tener el desarrollo completo de la tecnología de destilación reactiva para la producción de diesel con muy bajo contenido de azufre, pero es hasta el año 2002 que presenta la patente (U.S. Pat. No. 6,416,659) del proceso para la hidrodesulfuración de una fracción de petróleo en el rango del diesel que se lleva a cabo a contracorriente con destilación fraccional en una columna reactiva, esta columna contiene un lecho catalítico y el diesel se alimenta por la parte superior del lecho mientras que el hidrógeno ingresa por la parte inferior del mismo. La patente referida asegura que al poner en contacto a la fracción de petróleo rango diesel con hidrógeno en presencia de una estructura de destilación catalítica para hidrodesulfuración a una presión manométrica total menor a 20 atmósferas, con presión parcial de hidrógeno en un intervalo de 0.007 a menos de 6 atmósferas y a temperatura de 478-700 K los compuestos azufrados reaccionan formando ácido sulfhídrico el cual se retira por la parte superior de la columna separándose posteriormente de la corriente gaseosa, que se retorna a la columna como reflujo. El producto del fondo será un diesel con menor contenido de azufre, que es retirado y posteriormente fraccionado para eliminar todos los materiales que hierven a alrededor de 616 K; esto resulta en un diesel que contiene aproximadamente 10 ppm de azufre total. En el mismo año 2002 Pérez-Cisneros y col. presentan un trabajo de diseño basado en la simulación de un proceso de destilación reactiva para hidrodesulfuración de diesel con muy bajo contenido de azufre, con base en el análisis de curvas residuales reactivas de mezclas modelo, y que incorpora las propuestas de optimización de Knudsen y col (1999)

Recientemente, Viveros y col. (2005) han desarrollado, con base en el análisis termodinámico y en términos de la factibilidad del proceso de reacción- separación, un

diseño conceptual de una columna de destilación reactiva para la producción de diesel con muy bajo contenido de azufre.

1.2 Tecnología para HDS profunda de diesel en dos etapas.

Con excepción de las alternativas en vías de desarrollo, Biodesulfuración y Oxidación de Azufre, que no incluyen procesos de hidrodesulfuración en su segunda etapa y cuyas ventajas y desventajas han sido desglosadas en la Sección 1.1, aquí revisaremos una aproximación tecnológica para hidrodesulfuración profunda en dos etapas que involucra una operación a alta presión.

Un diseño frecuentemente señalado en la literatura consiste en el proceso de hidrodesulfuración profunda en dos etapas, la primera de las cuales debe asegurar la reducción del contenido de azufre hasta aproximadamente 250 ppm o menos mientras que la segunda etapa debe completar la reducción a menos de 10 ppm. En la mayoría de los casos la primera etapa puede ser una unidad convencional de hidrotreatmento que contenga algunos de los ajustes sugeridos en los parámetros de operación así como los adelantos en el desarrollo de catalizadores más activos que ayuden a lograr una mayor rapidez de eliminación de azufre. Por otra parte, considerando que para la desulfuración profunda de compuestos craqueados es necesario un reactor de alta presión, la segunda etapa requeriría la modificación sustancial del proceso de desulfuración mediante el empleo de alta presión, incremento de flujo y pureza de hidrógeno, reducción de la velocidad espacial y selección del catalizador; asimismo los requerimientos de presión dependerían de la calidad del crudo y del arreglo de la refinería individual. Este diseño es consistente con las aproximaciones tecnológicas desarrolladas por UOP, Criterion Catalyst, Haldor Topsoe, y MAKFinning – Mobil, Akzo Nobel, Kellogg Brown & Root, y TotalFinaElf Research- (EIA,2000).

Los niveles de presión requeridos por este diseño representan el problema clave en términos de evaluación de costo y disponibilidad de la tecnología. En un estudio desarrollado por el Consejo Nacional del Petróleo de los Estados Unidos en el año 2000 y reportado por la EIA (2000), se sugiere que para producir diesel con menos de 30 ppm de azufre será necesario el empleo de nuevos reactores de alta presión para hidrotreatmento, que serían operados a presiones manométricas de entre 75 y 82 atmósferas. Esta expectativa conduce a un problema mayor, ya que para la operación a presiones manométricas mayores de 68 atmósferas, se requieren reactores de pared gruesa que, por sus características, no se fabrican comúnmente.

Otro problema de magnitud considerable inherente a este diseño consiste en la cantidad de hidrógeno que se requiere y que a pesar de no estar determinada con certeza debido a que la industria no tiene experiencia en este tipo de procesos de hidrodesulfuración profunda, es de esperarse que sea considerablemente mayor a la que demanda la hidrodesulfuración convencional. El consumo de hidrógeno es la operación de mayor costo en el hidrotreatmento de diesel, razón por la que su minimización es un importante objetivo en el proceso para la eliminación de azufre.

1.3 *Proceso de destilación reactiva por lotes.*

La destilación reactiva se puede considerar como una de los más importantes procesos de separación con reacción química, este concepto no es nuevo. La primera aplicación de la técnica de destilación reactiva se verificó hace más de 70 años en procesos de esterificación utilizando catálisis homogénea (Keyes, 1932), mientras que su aplicación a un proceso de catálisis heterogénea es más reciente (Smith y Huddleston, 1982).

El principal beneficio que produce la destilación reactiva consiste en una significativa reducción en la inversión de capital para una tarea específica. Al llevar a cabo los procesos de destilación y reacción química en un mismo recipiente, se elimina un paso del proceso y su equipo asociado como son bombas, tuberías e instrumentación. Otras de sus ventajas están determinadas por la reacción química involucrada; por ejemplo, las reacciones que se caracterizan por un desfavorable equilibrio químico (conversiones bajas debido al equilibrio químico), calor de reacción muy alto y significativa velocidad de reacción, son específicamente buenos candidatos para destilación reactiva. Se sabe, sin embargo, que toda reacción química tiene un equilibrio de reacción y que la composición química en el equilibrio es tal que la energía libre de Gibbs se encuentra en un mínimo para una temperatura dada. Existen algunas reacciones químicas catalizadas por sólidos para las cuales, a una temperatura razonable, la mezcla fluida alcanza el equilibrio químico, y bajo estas condiciones la mezcla contiene aún concentraciones sustanciales de reactivos no convertidos; es decir, a pesar de la existencia de altas concentraciones de los reactivos, la reacción puede no proceder hasta el consumo estequiométrico completo del reactivo limitante. Tales reacciones son generalmente denominadas como *reacciones limitadas por el equilibrio*, para las cuales, la conversión del reactivo limitante puede incrementarse sustancialmente a través del retiro continuo de los productos de la mezcla reactiva.

Algunas reacciones químicas poseen un significativo calor de reacción y pueden ser exotérmicas o endotérmicas. En un proceso de destilación reactiva el calor de reacción no afecta la temperatura y, por lo tanto, tampoco afecta el equilibrio de la reacción. El calor de reacción provoca transferencia de masa adicional (evaporación o condensación) entre las fases vapor y líquida, y este proceso de transferencia de masa ocurre debido solamente al efecto de la destilación. La temperatura del sistema corresponde con el punto de burbuja reactivo para la composición respectiva y será uniforme y constante en una etapa de equilibrio; de manera que se puede obviar el empleo de equipo de transferencia de calor que permitiría suministrar o retirar el calor de reacción necesario. En el caso de una reacción exotérmica, el calor de reacción se utiliza directamente para la destilación.

La separación por destilación reactiva, además, se ha convertido en una alternativa factible para la separación de mezclas líquidas que involucran azeótropos e isómeros (Agreda y col., 1990; Saito y col., 1971). La separación de este tipo de mezclas mediante destilación convencional requiere costos muy altos de energía mientras que la destilación basada en separación por disolventes requiere un disolvente apropiado, el cual no siempre se encuentra disponible en algunos casos y en otros constituye un contaminante del producto.

En el proceso de destilación por lotes, se carga una cantidad inicial de material a un equipo y durante la operación se retiran continuamente una o más fases. Un ejemplo conocido

corresponde con la destilación ordinaria en laboratorio, en donde se carga líquido a un destilador y se calienta hasta la ebullición. El vapor formado es retirado y condensado de manera continua.

En las separaciones por lotes no existe estado estacionario y la composición de la carga inicial cambia con el tiempo, resultando en un incremento en la temperatura del destilador y una disminución en la cantidad relativa de los componentes de menor punto de ebullición en la carga cuando procede la destilación.

El caso más simple para una operación reactiva por lotes corresponde con la operación de un destilador simple que considera las siguientes suposiciones:

- No existe reflujo
- En cualquier instante, el vapor abandona el recipiente de destilación se asume en equilibrio químico y físico con el líquido que permanece en el destilador; por lo que existe *una sola etapa reactiva*.

1.3.1 Cálculo de curvas residuales reactivas.

Los mapas de curvas residuales reactivas obtenidas del estudio los procesos de destilación por lotes (evaporación abierta) constituyen una herramienta muy útil para representar el comportamiento de fases en sistemas reactivos, en virtud de que además de indicar la presencia de azeótropos no reactivos que sobreviven a las reacciones y de azeótropos reactivos, denotan la existencia de fronteras de destilación en procesos de destilación continua a reflujo infinito. Los mapas de curvas residuales reactivas proporcionan una relación entre el comportamiento termodinámico intrínseco de la mezcla y sus límites de separación característicos.

Barbosa y Doherty (1988) desarrollaron el cálculo de mapas de curvas residuales reactivas para mezclas con una sola reacción mediante la derivación de un conjunto autónomo de ecuaciones diferenciales ordinarias que describen la dinámica del proceso de destilación reactiva homogénea usando un conjunto de variables de composición transformadas y, posteriormente, Ung y Doherty (1995) presentaron el cálculo de mapas de curvas residuales para mezclas con múltiples reacciones químicas en equilibrio usando también las variables de composición transformadas.

En este trabajo se presenta la derivación de las ecuaciones que describen el modelo para destilación reactiva por lotes de mezclas con múltiples reacciones químicas para la solución del equilibrio físico y químico, mientras que su representación gráfica se basa en el concepto de aproximación al modelo químico (Pérez Cisneros y col., 1997). Este planteamiento se denomina visualización gráfica por *elementos*.

1.4 Motivación y objetivos del presente trabajo.

Una revisión crítica de los esfuerzos de investigación que se han desarrollado en torno a procesos viables en el corto plazo para hidrodesulfuración profunda del diesel nos permite afirmar que tales alternativas encarecen la producción de diesel con muy bajo contenido de azufre, en virtud de que las diversas propuestas desarrolladas exigen por lo general

- estricto control del contenido de azufre en la carga del proceso, lo cual resulta muy difícil *per se* dadas las diversas calidades de crudo existentes en el mundo
- adquisición de equipo adicional nuevo y/o demasiado costoso, en los casos de procesos de hidrodesulfuración profunda en dos etapas
- alto consumo de hidrógeno y un gran requerimiento de energía, en el caso del diseño del proceso de hidrodesulfuración profunda en dos etapas con operación a alta presión, que está siendo impulsado por diversos licenciarios de tecnología

Estas tres principales condicionantes, cuyas repercusiones económicas influyen de manera determinante en la elitización de los procesos de hidrodesulfuración profunda, constituyen la principal motivación para el desarrollo de una investigación que aborde el análisis de un proceso alternativo eficiente que permita obtener diesel con muy bajo contenido de azufre y, al mismo tiempo, disminuya sustancialmente los requerimientos energéticos y de hidrógeno.

Hipótesis:

En virtud de que el retiro del ácido sulfhídrico (H_2S) de la fase reactiva constituye un aspecto importante para optimizar las reacciones involucradas en el proceso de hidrodesulfuración, el presente trabajo retoma una parte importante de la información contenida en diversos trabajos publicados y propone *la revisión del comportamiento de una etapa teórica posterior al proceso convencional de hidrotratamiento, consistente en un proceso de destilación reactiva.*

Partiendo de la base de que el diesel a tratar por el proceso de destilación reactiva contiene una cantidad estandarizada de azufre, el presente trabajo tiene como objetivo general:

- La elaboración de herramientas conceptuales y de cómputo para el análisis y la simulación de un proceso de destilación reactiva para hidrodesulfuración profunda del diesel.

El cual involucra los siguientes objetivos particulares:

- a) Definición de los sistemas reactivos involucrados en el proceso general de hidrodesulfuración profunda del diesel, así como los modelos termodinámicos y cinéticos debidamente fundamentados que se emplearán para la determinación del equilibrio de fases con reacción química.

- b) Establecimiento de un modelo matemático del proceso de destilación reactiva por lotes, generalmente un sistema de ecuaciones algebraico-diferenciales, definiendo completa y adecuadamente las consideraciones involucradas para su posible solución.
- c) Construcción de un esquema de visualización gráfica que permita representar la solución del sistema de ecuaciones algebraico-diferenciales establecido en a) para los sistemas reactivos multicomponentes definidos en b) como una estructura que contenga un alto significado físico.
- d) Elaboración de los programas de cómputo involucrados en el modelo de un proceso de destilación reactiva para hidrodesulfuración profunda del diesel propuesto.
- e) Establecimiento de bases para diseño conceptual del proceso de destilación reactiva en la hidrodesulfuración profunda del diesel, con fundamento en el análisis de los resultados del objetivo d) que se representan gráficamente en los esquemas de visualización c).

Capítulo 2

Modelamiento del Proceso de Destilación Reactiva para Hidrodesulfuración Profunda de Diesel

La aplicación de los conceptos de destilación reactiva en el proceso de hidrodesulfuración profunda del diesel requiere un cuidadoso análisis del sistema reactivo en, por lo menos, tres aspectos:

- Mecanismos de reacción y expresiones cinéticas
- Comportamiento termodinámico de la mezcla reactiva
- Fenómenos de transporte de calor y masa involucrados

En principio, es muy importante contar con información confiable acerca de las expresiones cinéticas que representen adecuadamente el comportamiento de las reacciones químicas involucradas en los mecanismos aceptados para hidrodesulfuración de los compuestos azufrados menos reactivos presentes en el diesel, debido a que la selección de una cinética inapropiada para tales reacciones conducirá irremisiblemente al diseño de procesos sin confiabilidad. Por otra parte, el análisis termodinámico constituye un aspecto relevante en la aplicación de la tecnología de destilación reactiva a este proceso, en función de que la disponibilidad de las propiedades termodinámicas de los compuestos presentes en la mezcla reactiva así como la determinación apropiada de su comportamiento en el equilibrio de fases son pieza fundamental para determinar la viabilidad de la separación. Finalmente, el análisis de los fenómenos de transporte resulta ser, con mucho, el problema más complejo y cuya discusión no se incluye en el presente trabajo, debido a que esta consideración requiere del conocimiento de los coeficientes de transporte incluidos en el cálculo de las velocidades de transferencia de calor y masa, y su determinación experimental implica una tarea bastante difícil. Además, el proceso de destilación reactiva trata con sistemas multicomponentes concentrados en donde la aproximación dada por la Ley de Fick no es necesariamente correcta, no obstante, en el trabajo de Krishna y Taylor (2000) se han reportado importantes avances en esta dirección.

2.1 El sistema reactivo

Con base en diversas investigaciones acerca del proceso de hidrodesulfuración del diesel que se han desarrollado, de acuerdo con las revisiones elaboradas por Girgis y Gates (1991) y Whitehurst y col. (1998); se acepta de manera general que la hidrodesulfuración de los compuestos azufrados más refractarios del diesel, dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), presenta dos rutas de reacción posibles; la primera ruta, llamada hidrogenólisis o desulfuración directa, consiste en la extracción directa del átomo de azufre de la molécula sulfurada, mientras que la segunda ruta (conocida como hidrogenación) pasa por la previa hidrogenación de uno de los anillos bencénicos para retirar posteriormente el átomo de azufre. En ambos casos, el producto complementario de reacción que se obtiene es el ácido sulfhídrico, cuya presencia en la fase reactiva disminuye la capacidad de hidrodesulfuración que poseen los catalizadores, en virtud de que compite en la adsorción con los compuestos azufrados del diesel.

Las reacciones involucradas en la hidrodesulfuración en fase líquida para el dibenzotiofeno (DBT) han sido ampliamente estudiadas por Houalla y col. (1978) y Broderick y Gates (1981). En este último trabajo se desarrolló experimentalmente la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, mediante la alimentación de una mezcla dibenzotiofeno/n-hexadecano, previamente filtrada, con hidrógeno a un micro reactor de flujo para alta presión equipado con un lecho fijo empacado con un catalizador comercial de $\text{CoO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sulfurado *in situ*, operando a presión de 178 atmósferas, en el intervalo de temperaturas de 548-598 K. Los resultados obtenidos en este experimento fueron consistentes con el mecanismo de reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno propuesto por Houalla y col. y que se ilustra en la Figura 2.1.

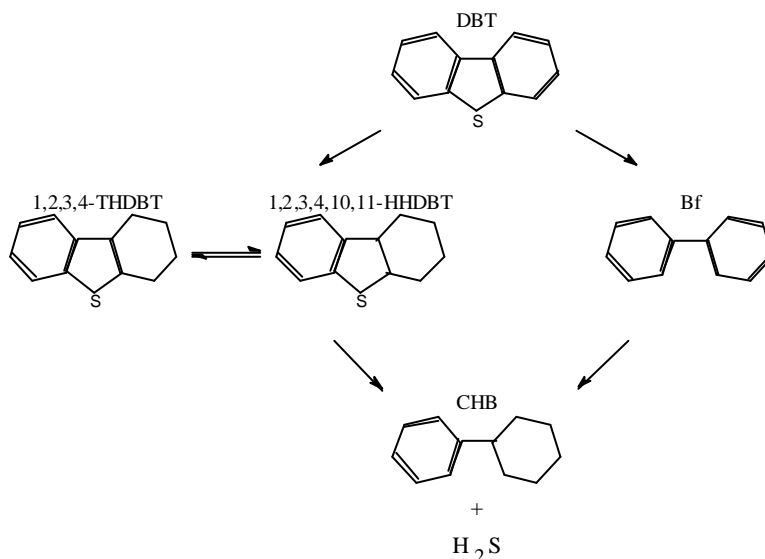


Figura 2.1 Rutas de reacción para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno

Este mecanismo indica que ocurren dos reacciones principalmente: la primera mediante la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos del dibenzotiofeno que produce una mezcla de

1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (1,2,3,4-ThDBT) y 1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno (1,2,3,4,10,11-HhDBT) en equilibrio químico, productos intermedios que son rápidamente hidrodesulfurados para formar ciclohexilbenceno (*ChB*) y ácido sulfhídrico; esta combinación de reacciones se denomina ruta de hidrogenación. La segunda reacción consiste en la hidrodesulfuración directa del dibenzotiofeno que produce bifenilo (*Bf*) y ácido sulfhídrico y se conoce como la ruta de hidrogenólisis. Broderick y Gates (1981) apuntan adicionalmente que el bifenilo presenta una ulterior reacción con hidrógeno para producir ciclohexilbenceno, sin embargo, el efecto de esta reacción no se incorpora en la expresión cinética reportada, debido a que presenta valores significativamente menores, hasta en dos órdenes de magnitud, con respecto a la velocidad de hidrogenólisis del dibenzotiofeno.

Por otra parte, las reacciones de hidrodesulfuración de los compuestos azufrados refractarios 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, han sido estudiadas y reportadas por Vanrysselberghe y col. (1998). El trabajo experimental fue desarrollado a partir de la alimentación de una disolución de reactivos 4-metildibenzotiofeno o 4,6-dimetildibenzotiofeno con dibenzotiofeno y una mezcla de *n*-parafinas junto con hidrógeno a un reactor de flujo mezclado de fases múltiples previamente cargado con catalizador comercial CoMo/Al₂O₃, que opera a presión total de 80 atmósferas en el intervalo de temperaturas de 533 a 593 K. De acuerdo con el análisis del comportamiento de la hidrodesulfuración de 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, Vanrysselberghe y col. (1998) proponen los mecanismos de reacción ilustrados en las Figuras 2.2 y 2.3, respectivamente.

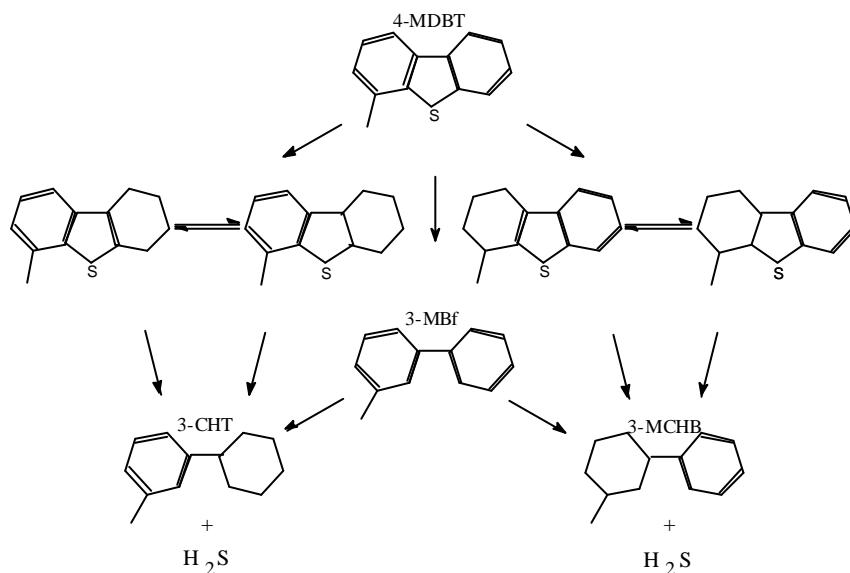


Figura 2.2 Rutas de reacción para la hidrodesulfuración de 4-metildibenzotiofeno

La Figura 2.2 muestra que la reacción de hidrodesulfuración del 4-metildibenzotiofeno se verifica, en analogía con la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno, a través de dos rutas: hidrogenación e hidrogenólisis, siendo la primera ruta más favorecida con respecto al comportamiento de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. La hidrogenación de 4 metildibenzotiofeno conduce a la

formación de dos intermedios parcialmente hidrogenados, metil-tetrahidrodibenzotiofeno (MThDBT) y metil-hexahidrodibenzotiofeno (MHhDBT), cuya aparición depende del anillo bencénico hidrogenado y que se desulfuran directamente a 3-ciclohexiltolueno (β -ChT) y 3-metilciclohexilbenceno (3-MChB) y ácido sulfhídrico. La hidrogenólisis, por su parte conduce a la formación de 3-metilbifenilo (3-MBf) cuya ulterior hidrogenación, dependiendo de que el anillo bencénico atacado sea el sustituido o el no sustituido, resultará en 3-metilciclohexilbenceno o 3-ciclohexiltolueno, respectivamente y ácido sulfhídrico.

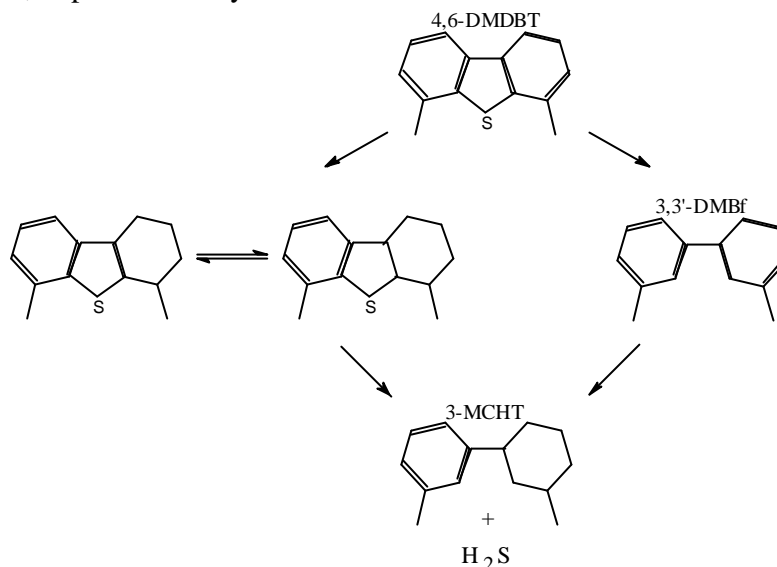


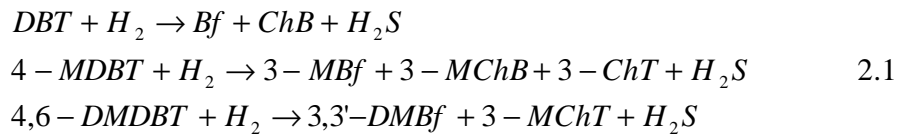
Figura 2.3 Rutas de reacción para la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno

El mecanismo de reacción para hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno que se observa en la Figura 2.3 indica que, mediante la ruta de hidrogenación previa al retiro de azufre, el 4,6-dimetildibenzotiofeno forma dimetildibenzotiofenos parcialmente hidrogenados. Estos intermedios son altamente reactivos y se desulfuran directamente a cis- y trans-3-metilciclohexiltolueno (3-MChT) y ácido sulfhídrico. La ruta de hidrogenólisis, por otra parte, forma 3,3'-dimetilbifenilo (3,3'-DMBf) y ácido sulfhídrico, el 3,3'-dimetilbifenilo se hidrogena posteriormente para producir 3-metilciclohexiltolueno.

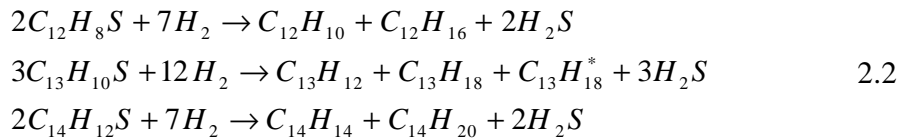
A partir de sus resultados experimentales Vanrysselberghe y col. (1998) demostraron que la reactividad total del 4,6-dimetildibenzotiofeno disminuye con respecto a la del 4-metildibenzotiofeno, asimismo que la ruta de hidrogenación previa al retiro de azufre se ve más favorecida en la hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno, que el dibenzotiofeno, comparado con 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, muestra mayor reactividad para la ruta de hidrogenólisis. En general, se establece que cuando los carbonos adyacentes al átomo de azufre se encuentran sustituidos, la velocidad de extracción directa de azufre disminuye mientras que la velocidad de hidrogenación no sufre alteraciones significativas. En cuanto al efecto de selectividad que proporcionan los catalizadores comerciales para hidrodesulfuración, el catalizador Co-Mo desulfura principalmente través de la ruta de hidrogenólisis mientras que el Ni-Mo lo hace mediante la ruta de hidrogenación, esta selectividad en la actuación del catalizador

sobre una u otra ruta de reacción se determina a través de las presiones parciales de hidrógeno y de ácido sulfhídrico y de las propiedades de la alimentación (Vanrysselberghe y col., 1998).

De acuerdo con los mecanismos de reacción descritos anteriormente, las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno con catalizador $\text{CoO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Broderick y Gates, 1981), 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, ambas con catalizador $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ (Vanrysselberghe y col., 1998), implican la verificación de las siguientes reacciones de hidrogenólisis/hidrogenación:



en donde los compuestos bifenilo (*Bf*), 3-metilbifenilo (3-*MBf*) y 3,3'-dimetilbifenilo (3,3'-*DMBf*) son los productos de reacción de la hidrogenólisis y los compuestos ciclohexilbenceno (*ChB*), 3-metilciclohexilbenceno (3-*MChB*), 3-ciclohexiltolueno (3-*ChT*), 3-metilciclohexiltolueno (3-*MChT*) son los productos de la reacción de hidrogenación. Las anteriores expresiones (2.1) se pueden escribir, como reacciones químicas balanceadas, en la forma siguiente:



Los esquemas de reacción anteriores no contemplan reacciones laterales, tales como hidrogenación de bifenilos, ciclohexilbencenos y ciclohexiltoluenos, debido principalmente a que, de acuerdo con los trabajos de Broderick y Gates (1981) y Vanrysselberghe y col. (1998), su rapidez de reacción es muy baja en comparación con aquellas de las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación del dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno correspondientes.

2.2 Modelos cinéticos

La simulación de un proceso de destilación reactiva para hidrodesulfuración de compuestos refractarios presentes en el diesel, implica necesariamente la disponibilidad de una expresión que revele numéricamente la evolución de las diversas reacciones químicas que se verifican en el proceso con el tiempo; es decir un modelo de la cinética de las reacciones químicas. No es objetivo ni pretensión del presente trabajo desarrollar un modelo de esta naturaleza, por lo que se emplearán los siguientes modelos cinéticos que han sido desarrollados experimentalmente y reportados por varios investigadores y que se han discutido previamente en la definición del sistema reactivo.

Tabla 2.1 Modelos cinéticos para Hidrodesulfuración en fase líquida.

Reactivo	Disolvente	Referencia
DBT	n-hexadecano	Broderick y Gates, 1981
4-MDBT	Parapur*	Vanrysselberghe y col., 1998
4,6-DMDBT	Parapur*	Vanrysselberghe y col., 1998

Parapur*: Mezcla de n-parafinas (C₉-C₁₄).

En ambos trabajos se establece que el modelo cinético para las reacciones catalíticas involucradas en el proceso de hidrodesulfuración de los compuestos azufrados referidos consiste en expresiones del tipo LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen y Watson) y que el catalizador utilizado es de CoMo/Al₂O₃ en el que, en términos de selectividad, posee dos tipos de sitios catalíticos activos: los sitios catalíticos tipo *s*, que favorecen la reacción de hidrogenólisis y los sitios catalíticos tipo *t*, que favorecen la reacción de hidrogenación del reactivo azufrado.

2.2.1 Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT)

El modelo cinético empleado para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno reportado por Broderick y Gates (1981) para cada una de las rutas de reacción fue obtenido a partir del desarrollo experimental de la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en n-hexadecano como disolvente sobre un catalizador comercial de cobalto y molibdeno soportado en alúmina (CoMo/Al₂O₃).

De acuerdo con este modelo, la velocidad de reacción de hidrogenólisis, cuya etapa controlante es la reacción superficial entre el hidrógeno molecularmente adsorbido en un tipo de sitio catalítico y el dibenzotiofeno en otro, es influenciada por la presencia de dibenzotiofeno, hidrógeno y ácido sulfhídrico (este último en una mayor proporción), quienes compiten por la adsorción en los sitios catalíticos activos, no así por el bifenilo.

$$r_{DBT,s} = \frac{k_{DBT,s} K_{DBT,s} K_{H_2,s} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,s} C_{DBT} + K_{H_2,s} C_{H_2})^2 (1 + K_{H_2,s} C_{H_2})} \quad 2.3$$

en esta expresión los subíndices representan el tipo de compuesto y sitio catalítico, *r* es la velocidad de reacción de hidrogenólisis de dibenzotiofeno y *k* es la constante de velocidad específica de reacción, ambas en mol/g. de catalizador·s, mientras que *C* es la concentración en mol/L y *K* es el parámetro de adsorción en L/mol para cada uno de los compuestos que se adsorben en el catalizador.

De la misma manera, en la expresión de velocidad de reacción de hidrogenación (Ecuación 2.4) obtenida con este modelo se observa que la rapidez de reacción es influenciada solamente por la cantidad de dibenzotiofeno presente en la fase reactiva; es decir, el ácido sulfhídrico presente no afecta la rapidez de reacción de hidrogenación.

$$r_{DBT,t} = \frac{k_{DBT,t} K_{DBT,t} K_{H_2,t} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,s} C_{DBT})} \quad 2.4$$

Los valores de los parámetros de reacción y adsorción antes mencionados se obtienen, en el intervalo de temperaturas de 548-598 K, por medio de una expresión del tipo de Arrhenius:

$$k_{c,s} = A e^{\frac{E}{R_g T}} \quad 2.5$$

y

$$K_{c,s} = B e^{\frac{Ea}{R_g T}} \quad 2.6$$

en donde las unidades empleadas en la temperatura T y la constante universal de los gases R_g son K y J/kg. mol·K, respectivamente. Los factores preexponenciales A y B son independientes de la temperatura y las constantes E y Ea se refieren a las energías de activación para reacción y adsorción, respectivamente; mientras que los subíndices c y s representan al compuesto y al tipo de sitio activo específicos.

En la Tabla 2.2 se muestran los valores de los factores y constantes empleados para el cálculo de los parámetros de reacción y adsorción involucrados en las cinéticas de hidrogenólisis e hidrogenación de dibenzotiofeno, determinados experimentalmente por Broderick y Gates (1985).

Tabla 2.2. Valores de constantes y factores para calcular velocidades de hidrogenólisis e hidrogenación de dibenzotiofeno.

Parámetro	Compuesto, c	Tipo de sitio, s	Factor preexp.	Energía de
			A o B	Activ. E o Ea
k	DBT	s	7.87×10^5	-1.26×10^8
K	DBT	s	1.8×10^{-1}	1.9×10^7
K	H ₂	s	4.0×10^3	3.5×10^7
K	H ₂ S	s	7.0×10^{-1}	2.2×10^7
$k \cdot K^*$	DBT, H ₂	t	4.22×10^4	-1.16×10^8
K	DBT	t	2.0	6.0×10^6

El parámetro $k \cdot K^*$, se reporta como una sola expresión que denota el producto entre el los parámetros de reacción de dibenzotiofeno y de adsorción del hidrógeno en el sitio catalítico tipo t . (Broderick y Gates, 1985)

2.2.2 Hidrodesulfuración de 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT)

Vanrysselberghe y col. (1998) reportan que, para obtener un modelo cinético para hidrodesulfuración de 4-metildibenzotiofeno, llevaron a cabo experimentos de hidrodesulfuración sobre un catalizador comercial CoMo para una disolución con 2% en peso de dibenzotiofeno y 0.27% en peso de 4-metildibenzotiofeno en una mezcla de parafinas en el intervalo C₉-C₁₄ (parapur) bajo las condiciones de operación de temperatura (T : 553-593 K), presión total (P_T : 80 atmósferas) y relaciones molares hidrógeno-hidrocarburo (g : 1.4-4.2)

Las expresiones de velocidad para las diferentes reacciones en la hidrodesulfuración simultánea de dibenzotiofeno y 4-metildibenzotiofeno son dadas por:

$$r_{DBT,s} = \frac{k_{DBT,s} K_{DBT,s} K_{H,s} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,s} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,s} C_{H_2}} + K_{Bf,s} C_{Bf} + K_{H_2S,s} C_{H_2S} + K_{4-MDBT,s} C_{4-MDBT}\right)^3} \quad 2.7$$

$$r_{DBT,t} = \frac{k_{DBT,t} K_{DBT,t} K_{H,t} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,t} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,t} C_{H_2}} + K_{Bf,t} C_{Bf} + K_{4-MDBT,t} C_{4-MDBT}\right)^3} \quad 2.8$$

$$r_{Bf,t} = \frac{k_{Bf,t} K_{Bf,t} K_{H,t} C_{Bf} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,t} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,t} C_{H_2}} + K_{Bf,t} C_{Bf} + K_{4-MDBT,t} C_{4-MDBT}\right)^3} \quad 2.9$$

$$r_{ChB,t} = \frac{k_{ChB,t} K_{ChB,t} K_{H,t} C_{ChB} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,t} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,t} C_{H_2}} + K_{Bf,t} C_{Bf} + K_{4-MDBT,t} C_{4-MDBT}\right)^3} \quad 2.10$$

$$r_{4-MDBT,s} = \frac{k_{4-MDBT,s} K_{4-MDBT,s} K_{H,s} C_{4-MDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,s} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,s} C_{H_2}} + K_{Bf,s} C_{Bf} + K_{H_2S,s} C_{H_2S} + K_{4-MDBT,s} C_{4-MDBT}\right)^3} \quad 2.11$$

$$r_{4-MDBT,t}^1 = \frac{k_{4-MDBT,t}^1 K_{4-MDBT,t} K_{H,t} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,t} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,t} C_{H_2}} + K_{Bf,t} C_{Bf} + K_{4-MDBT,t} C_{4-MDBT}\right)^3} \quad 2.12$$

$$r_{4-MDBT,t}^2 = \frac{k_{4-MDBT,t}^2 K_{4-MDBT,t} K_{H,t} C_{4-MDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,t} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,t} C_{H_2}} + K_{Bf,t} C_{Bf} + K_{4-MDBT,t} C_{4-MDBT}\right)^3} \quad 2.13$$

Expresiones que son equivalentes a las de Vanrysselberghe y col. (1998), considerando que los valores de las velocidades de reacción de hidrogenación de 3-metilbifenilo para producir 3-metilciclohexilbenceno y 3-ciclohexiltolueno resultaron insignificantes al ser comparados con los que se obtuvieron para hidrogenólisis e hidrogenación del 4-metildibenzotiofeno

$$k_{3-MBf,t}^1 = k_{3-MBf,t}^2 = 0$$

además de que los valores de sus constantes de adsorción en el equilibrio resultaron aproximadamente cero; es decir

$$K_{3-MBf,s} = K_{3-MBf,t} = 0$$

Estas expresiones son susceptibles de simplificar bajo las siguientes consideraciones adicionales:

Para efectos del trabajo de simulación que aquí se desarrolla, consideramos una mezcla inicial que no contiene dibenzotiofeno y, por consecuencia, tampoco bifenilo ni ciclohexilbenceno; de manera que se cancela la evaluación de las ecuaciones 2.7 a 2.10, para trabajar únicamente con las ecuaciones modificadas 2.11 a 2.13, con

$$C_{DBT} = C_{Bf} = C_{ChT} = 0$$

$$r_{4-MDBT,s} = \frac{k_{4-MDBT,s} K_{4-MDBT,s} K_{H,s} C_{4-MDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{4-MDBT,s} C_{4-MDBT} + \sqrt{K_{H,s} C_{H_2}} + K_{H_2S,s} C_{H_2S}\right)^3} \quad 2.14$$

$$r_{4-MDBT,t}^1 = \frac{k_{4-MDBT,t}^1 K_{4-MDBT,t} K_{H,t} C_{4-MDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{4-MDBT,t} C_{4-MDBT} + \sqrt{K_{H,t} C_{H_2}}\right)^3} \quad 2.15$$

$$r_{4-MDBT,t}^2 = \frac{k_{4-MDBT,t}^2 K_{4-MDBT,t} K_{H,t} C_{4-MDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{4-MDBT,t} C_{4-MDBT} + \sqrt{K_{H,t} C_{H_2}}\right)^3} \quad 2.16$$

Los parámetros de las ecuaciones 2.14, 2.15 y 2.16 se determinan mediante expresiones de Arrhenius semejantes a las que se emplearon en el caso anterior del dibenzotiofeno; ecuaciones 2.5 y 2.6 cuyos factores y constantes involucrados en el cálculo de los parámetros se muestran en la Tabla 2.3; en donde la temperatura T está en K y la constante R_g de los gases en kJ/kg. mol-K

Tabla 2.3. Valores de constantes y factores para calcular velocidades de hidrogenólisis e hidrogenación de 4-metildibenzotiofeno.

Parámetro	Compuesto, c	Tipo de sitio, s	Factor preexp.	Energía de
			A o B	Activ. E o E_a
k	4-MDBT	s	1.31506×10^{11}	-1.33302×10^5
K	H_2	s	3.36312×10^{-11}	1.13232×10^5
K	H_2S	s	1.47118×10^{-8}	1.05670×10^5
k^1	4-MDBT	t	4.25112×10^{24}	-2.69460×10^5
k^2	4-MDBT	t	7.24809×10^{23}	-2.63603×10^5
K	4-MDBT	t	6.03699×10^{-8}	8.38020×10^4
K	H_2	t	1.40255×10^{-15}	1.42693×10^5

Los autores reportan que el valor del parámetro de adsorción para 4-metildibenzotiofeno en un sitio activo tipo *S* permanece constante e igual a 23.4677

2.2.3 Hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT)

Las expresiones cinéticas para la hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno (Vanrysselberghe y col., 1998) se obtienen a partir de experimentos llevados a cabo con una disolución al 2% en peso de dibenzotiofeno y de 0.067 a 0.286% en peso de 4,6-dimetildibenzotiofeno en la mezcla de n-parafinas C₉-C₁₄ (parapur) e hidrógeno sobre un catalizador comercial CoMo.

Las condiciones de operación de temperatura fueron similares a las de los experimentos con llevados a cabo con 4-metildibenzotiofeno (533-593 K), mientras que la presión total estuvo en el intervalo de 60 a 80 atmósferas y relaciones molares H₂/HC (*g*) entre 1.1 y 4.0.

De manera análoga al caso del 4-metildibenzotiofeno, Vanrysselberghe y col., (1998) afirman que los coeficientes de adsorción obtenidos para el 3,3'-dimetilbifenilo no son significativos, por lo que se pueden asumir como cero

$$K_{3,3'-DMBf,s} = K_{3,3'-DMBf,t} = 0$$

mientras que su rapidez de hidrogenación, comparada con la correspondiente a la reacción de hidrogenólisis, fue despreciable, por lo que

$$k_{3,3'-DMBf,t} = 0$$

De esta manera, las expresiones cinéticas obtenidas en estos experimentos fueron las siguientes:

$$r_{DBT,s} = \frac{k_{DBT,s} K_{DBT,s} K_{H,s} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,s} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,s} C_{H_2}} + K_{Bf,s} C_{Bf} + K_{H_2S,s} C_{H_2S} + K_{4,6-DMDBT,s} C_{4,6-DMDBT}\right)^3} \quad 2.17$$

$$r_{DBT,t} = \frac{k_{DBT,t} K_{DBT,t} K_{H,t} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,t} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,t} C_{H_2}} + K_{Bf,t} C_{Bf} + K_{4,6-DMDBT,t} C_{4,6-DMDBT}\right)^3} \quad 2.18$$

$$r_{Bf,t} = \frac{k_{Bf,t} K_{Bf,t} K_{H,t} C_{Bf} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,t} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,t} C_{H_2}} + K_{Bf,t} C_{Bf} + K_{4,6-DMDBT,t} C_{4,6-DMDBT}\right)^3} \quad 2.19$$

$$r_{ChB,t} = \frac{k_{ChB,t} K_{ChB,t} K_{H,t} C_{ChB} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,t} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,t} C_{H_2}} + K_{Bf,t} C_{Bf} + K_{4,6-DMDBT,t} C_{4,6-DMDBT}\right)^3} \quad 2.20$$

$$r_{4,6-DMDBT,s} = \frac{k_{4,6-DMDBT,s} K_{4,6-DMDBT,s} K_{H,s} C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,s} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,s} C_{H_2}} + K_{Bf,s} C_{Bf} + K_{H_2S,s} C_{H_2S} + K_{4,6-DMDBT,s} C_{4,6-DMDBT}\right)^3} \quad 2.21$$

$$r_{4,6-DMDBT,t} = \frac{k_{4,6-DMDBT,t} K_{4,6-DMDBT,t} K_{H,t} C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,t} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,t} C_{H_2}} + K_{Bf,t} C_{Bf} + K_{4,6-DMDBT,t} C_{4,6-DMDBT}\right)^3} \quad 2.22$$

Nuevamente, en este trabajo se considera que la mezcla original está libre tanto de dibenzotiofeno como de sus productos de hidrogenólisis e hidrogenación, bifenilo y ciclohexilbenceno, por lo que las concentraciones

$$C_{DBT} = C_{Bf} = C_{ChB} = 0$$

por lo que, el modelo cinético para las reacciones involucradas en la hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno se puede simplificar mediante las ecuaciones siguientes:

$$r_{4,6-DMDBT,s} = \frac{k_{4,6-DMDBT,s} K_{4,6-DMDBT,s} K_{H_2,s} C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{4,6-DMDBT,s} C_{4,6-DMDBT} + \sqrt{K_{H_2,s} C_{H_2}}\right)^3} \quad 2.23$$

$$r_{4,6-DMDBT,t} = \frac{k_{4,6-DMDBT,t} K_{4,6-DMDBT,t} K_{H_2,t} C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{4,6-DMDBT,t} C_{4,6-DMDBT} + \sqrt{K_{H_2,t} C_{H_2}}\right)^3} \quad 2.24$$

y sus parámetros se pueden evaluar mediante las Ecuaciones 2.5 y 2.6 con los valores de constantes y factores que se muestran en la Tabla 2.4

Tabla 2.4. Valores de constantes y factores para calcular velocidades de hidrogenólisis e hidrogenación de 4,6-dimetildibenzotiofeno.

Parámetro	Compuesto, <i>c</i>	Tipo de sitio, <i>s</i>	Factor preexp. <i>A o B</i>	Energía de Activ. <i>E o Ea</i>
<i>k</i>	4,6-DMDBT	s	6.44560×10^7	-1.06223×10^5
<i>K</i>	H ₂	s	3.36312×10^{-11}	1.13232×10^5
<i>K</i>	H ₂ S	s	1.47118×10^{-8}	1.05670×10^5
<i>k</i>	4,6-DMDBT	t	3.68208×10^{27}	-2.99042×10^5
<i>K</i>	4,6-DMDBT	t	1.58733×10^{-8}	9.04850×10^4
<i>K</i>	H ₂	t	1.40255×10^{-15}	1.42693×10^5

Los autores reportan que el valor del parámetro de adsorción para 4,6-dimetildibenzotiofeno en un sitio activo tipo S es constante e igual a 18.0397

en donde la temperatura T se reporta en K y la constante universal de los gases R_g en kJ/(kg·mol·K).

2.3 Formulación del modelo: Proceso de destilación reactiva por lotes

El funcionamiento combinado y simultáneo de un proceso de destilación multicomponente con reacción química, llamado destilación reactiva, puede ser una buena alternativa para la hidrodesulfuración profunda del diesel, en el sentido de que dicho proceso es capaz de ofrecer el siguiente conjunto de ventajas:

- Proceso a contracorriente: La naturaleza del proceso de destilación reactiva ofrece una operación a contracorriente que, en comparación con el proceso convencional de hidrodesulfuración en corriente paralela, minimiza la competencia por la adsorción en los sitios activos del catalizador generada por la presencia de ácido sulfhídrico solubilizado en la fase líquida (Krishna, 2000).
- Retiro *in situ* de ácido sulfhídrico: Las condiciones menos severas de presión y la temperatura de operación en el proceso de destilación reactiva del diesel permiten que el ácido sulfhídrico presente una menor solubilidad en la fase líquida respecto al proceso convencional. Además, este producto es absorbido por el gas que fluye a contracorriente, lo que permite retirarlo de la fase líquida y del proceso (Ojeda y Krishna, 2004).
- Operación a baja presión: Debido a que el diesel consiste básicamente en una mezcla de hidrocarburos de C_{10} a C_{22} , el proceso de destilación reactiva debe operar a una presión máxima de 30 atmósferas debido a los requerimientos del equilibrio líquido-vapor. Esta condición pareciera no ser congruente con la operación a alta presión parcial de hidrógeno que implica el proceso convencional de hidrodesulfuración, sin embargo CDTech ha declarado en su patente (US Pat. 6,416,659 B1, 2002) que para llevar a cabo las reacciones involucradas en la hidrodesulfuración, es suficiente una presión manométrica total por debajo de 20 atmósferas, con presiones parciales de hidrógeno de 0.007 a 7 atmósferas.
- Disminución de requerimientos energéticos: La operación a baja presión repercute en un requerimiento de energía significativamente menor para llevar la mezcla reactiva a las condiciones de operación requeridas por el proceso de destilación reactiva para la hidrodesulfuración profunda del diesel.
- Reducción en el consumo de hidrógeno: Como se ha señalado anteriormente (EIA, 2000), el consumo de hidrógeno es la operación de mayor costo en el proceso de

hidrotratamiento del diesel, razón por la que su minimización es un objetivo muy importante en la eliminación de azufre. En virtud de que el proceso de destilación reactiva propuesto para la hidrodesulfuración profunda del diesel trata con cargas de muy bajo contenido de azufre (≈ 500 ppm), requiere de cantidades de hidrógeno significativamente pequeñas.

Estas características resultan, sin lugar a dudas, más atractivas respecto a las ventajas que ofrecen las diversas propuestas que se han desarrollado actualmente o que están en vías de desarrollo y que se discuten en el Capítulo 1 de este trabajo

Sin embargo, el empleo de la tecnología de destilación reactiva no siempre reporta ventajas, por lo que es muy importante desarrollar un análisis riguroso de los fenómenos que involucra la combinación de las reacciones químicas que se llevan a cabo simultáneamente con un proceso de destilación. En congruencia, en este trabajo se plantea un modelo fundamentado en formulaciones apropiadas para la estimación del equilibrio líquido-vapor y de la cinética de las reacciones catalíticas heterogéneas en fase líquida para la hidrodesulfuración de los compuestos azufrados más refractarios presentes en el diesel.

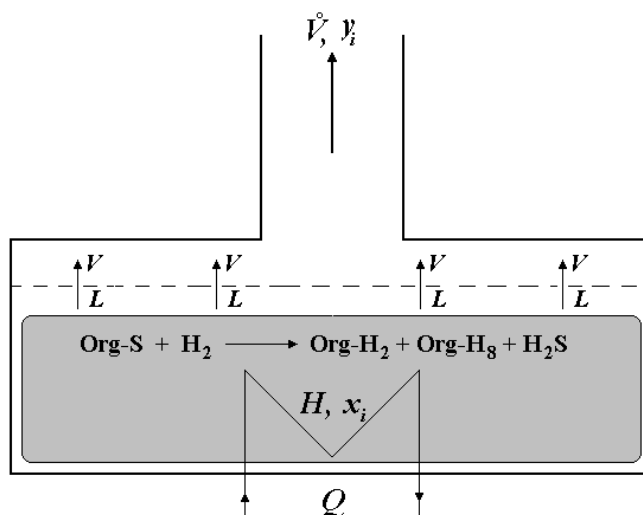
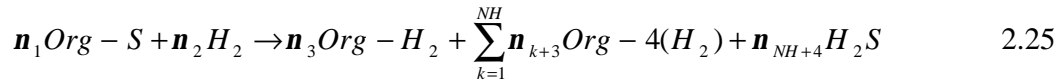


Figura 2.4 Esquema de un proceso de destilación reactiva por lotes

La Figura 2.4 muestra el esquema básico de un proceso de destilación reactiva por lotes, en donde un destilador que opera a presión p constante y que contiene una cantidad suficiente de catalizador para hidrodesulfuración, por ejemplo, $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, representado por el rectángulo sombreado, se llena con H_0 moles de líquido constituido por una *mezcla modelo* que contiene N componentes (reactivos, productos y disolvente), cuya composición se representa mediante el vector de fracciones molares $X = (x_1, x_2, \dots, x_N)^T$. Al mismo tiempo que el destilador se calienta hasta ebullición mediante el suministro de una cantidad Q de calor, en la misma fase líquida se verifican R reacciones químicas que se pueden englobar en la siguiente reacción general de hidrodesulfuración:



en donde \mathbf{n}_i es el coeficiente estequiométrico del componente i en cada una de las reacciones, $\text{Org}-S$ es el compuesto azufrado (dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno o 4,6-dimetildibenzotiofeno), $\text{Org}-H_2$ representa los productos de la reacción de hidrogenólisis (bifenilos) y $\text{Org}-4(H_2)$ son los NH productos de la reacción de hidrogenación del compuesto azufrado correspondiente. Las R reacciones químicas se llevan a cabo de manera simultánea con un proceso de destilación provocado por un calentamiento. Este calentamiento conduce la transferencia de masa de la fase líquida a la fase vapor (representada por las flechas verticales en la Figura 2.4) y, consecuentemente, a la variación de la cantidad de líquido retenido en el destilador $H(t)$ debida a la separación de un flujo molar de vapor $\dot{V}(t)$ cuya composición se representa mediante el vector de fracciones molares $Y = (y_1, y_2, \dots, y_N)^T$.

Partiendo de la base de que la fase líquida se encuentra siempre en estado de equilibrio líquido-vapor, la temperatura en el destilador corresponde con la temperatura de burbuja del líquido con composición X a la presión de operación p dada,

$$T = T(X, p)$$

y, en consecuencia, las composiciones de vapor Y y líquido X corresponden con las composiciones de las fases en equilibrio.

Un balance de materia global para las R reacciones químicas que ocurren en la fase líquida del destilador ilustrado en la Figura 2.4 resulta en la siguiente ecuación diferencial

$$\frac{dH(t)}{dt} = -\dot{V}(t) + \sum_{j=1}^R \frac{H(t)}{H_0} M_{cat}^0 \mathbf{n}_{T,j} r_j; \quad 0 \leq t < t_{max} \quad 2.26$$

en donde M_{cat}^0 es la masa de catalizador que se encuentra en el destilador y permanece siempre en contacto con la fase reactiva, $\mathbf{n}_{T,j}$ es la suma algebraica de todos los coeficientes estequiométricos correspondientes a los N compuestos que intervienen en la reacción j , cuya velocidad se determina mediante la expresión cinética r_j y t_{max} corresponde con el momento en que la mezcla líquida se evapora completamente en el destilador.

Los balances individuales (o balances por componente) se representan a través del siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{d(H(t)x_i)}{dt} = -\dot{V}(t)y_i + \sum_{j=1}^R \frac{H(t)}{H_0} M_{cat}^0 \mathbf{n}_{i,j} r_j \quad 2.27$$

en donde $i = 1, 2, \dots, N$ y $n_{i,j}$ es el coeficiente estequiométrico del compuesto i en la reacción j .

La combinación de las ecuaciones obtenidas a partir de los balances de materia individual y global conduce al siguiente sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{\dot{V}(t)}{H(t)}(x_i - y_i) + \sum_{j=1}^R \frac{(n_{i,j} - x_i n_{T,j})}{H_0} M_{cat}^0 r_j \quad 2.28$$

Como se puede notar, este sistema de ecuaciones diferenciales consta de dos términos, uno que corresponde con el proceso de destilación convencional y otro que representa el efecto de las reacciones químicas que se llevan a cabo de manera simultánea. Para resolver este sistema de ecuaciones es necesario expresarlo en términos de variables experimentalmente mensurables; por ejemplo, ante la imposibilidad física de medir directa y puntualmente la relación entre el líquido retenido en el destilador y el flujo de vapor que abandona la fase líquida $H(t)/\dot{V}(t)$, la que se puede entender como el *tiempo de residencia* de las moléculas en la fase líquida, se introduce la variable adimensional *tiempo deformado* ξ (Melles, 1996) que implica la transformación de la escala finita de tiempo a una escala infinita y que se define de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\xi = \left(\frac{\dot{V}_0}{H_0} \right) t \quad 2.29$$

adicionalmente, el tiempo de residencia $H(t)/\dot{V}(t)$ se puede controlar experimentalmente mediante una estrategia apropiada de calentamiento. Por ejemplo, a través de un adecuado suministro de calor al destilador es físicamente posible hacer que la velocidad de retiro del vapor sea proporcional a la cantidad de líquido que permanece en el destilador; es decir, que la relación de flujo de vapor actual respecto al inicial, $\dot{V}(t)/\dot{V}_0$, sea igual a la relación entre el líquido retenido actual y el inicial, $H(t)/H_0$, lo que se puede expresar en la forma siguiente:

$$\frac{H(t)}{\dot{V}(t)} = \frac{H_0}{\dot{V}_0} = \text{constante} \quad 2.30$$

La introducción de la variable tiempo deformado nos permite proponer la siguiente funcionalidad en el tiempo de la fracción molar de cada componente en la fase líquida:

$$x_i = x_i[\xi(t)]$$

entonces, su derivada con respecto al tiempo t se obtiene mediante la regla de la cadena:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{dx_i}{d\xi} \cdot \frac{d\xi}{dt}$$

o bien

$$\frac{dx_i}{d\xi} = \frac{dx_i}{dt} \cdot \left(\frac{H_0}{\dot{V}_0} \right)$$

La sustitución de las expresiones obtenidas para la nueva variable tiempo deformado así como la correspondiente a política de suministro de calor en la ecuación 2.28, permite obtener el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dx_i}{d\mathbf{x}} = x_i - y_i + \frac{M_{cat}^0}{\dot{V}_0} \sum_{j=1}^R (\mathbf{n}_{i,j} - x_i \mathbf{n}_{T,j}) r_j \quad 2.31$$

Por otra parte, introduciendo otro parámetro adimensional, llamado factor de reacción-separación (\mathbf{a}), que puede interpretarse como una relación entre la rapidez de reacción característica (r_0 , cuya cantidad corresponde con un valor de referencia calculado para la rapidez de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno) y de una rapidez característica con que las moléculas que se separan del catalizador abandonan la fase líquida \dot{V}_0/M_{cat}^0

$$\mathbf{a} = \frac{r_0}{\left(\frac{\dot{V}_0}{M_{cat}^0} \right)} = \frac{r_0 M_{cat}^0}{\dot{V}_0} \quad 2.32$$

obtenemos un sistema de ecuaciones que representa el comportamiento de la fase líquida del sistema reactivo, y cuya solución nos permitirá obtener la composición de la mezcla reactiva en equilibrio de fases como una función del parámetro de reacción-separación (\mathbf{a}).

$$\frac{dx_i}{d\mathbf{x}} = x_i - y_i + \mathbf{a} \sum_{j=1}^R (\mathbf{n}_{i,j} - x_i \mathbf{n}_{T,j}) \frac{r_j}{r_0} \quad 2.33$$

En un proceso de destilación reactiva se asume que el sistema se encuentra en equilibrio de fases, por lo que para evaluar la composición en fase vapor es necesario resolver el problema del equilibrio líquido-vapor del sistema reactivo multicomponente bajo investigación, para lo cual empleamos la relación de equilibrio que subroga la fugacidad parcial en lugar del potencial químico (Michelsen and Mollerup, 2004):

$$\mu_i^v = \mu_i^l \Rightarrow \hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad 2.34$$

en virtud de que

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln f$$

en donde \hat{f}_i representa la fugacidad parcial del componente i en la mezcla y los superíndices v y l indican la fase vapor o líquida a la que pertenecen. La fugacidad parcial en una fase dada para cada compuesto se determina a través del coeficiente de fugacidad:

$$\mathbf{f}_i^v = \frac{\hat{f}_i^v}{y_i P}; \quad \mathbf{f}_i^l = \frac{\hat{f}_i^l}{x_i P} \quad 2.35$$

por lo tanto, la relación de equilibrio líquido-vapor se puede expresar en la forma

$$y_i \mathbf{f}_i^v = x_i \mathbf{f}_i^l \quad 2.36$$

El equilibrio de fases implica que la temperatura del sistema multicomponente corresponda con su temperatura de ebullición T_b , la cual depende fuertemente del vector composición X ; por lo tanto, los coeficientes de fugacidad son función de T_b y X . Entonces, las fracciones mol del vapor en equilibrio se evalúan a partir de la siguiente relación en el punto de ebullición

$$y_i = \frac{\hat{f}_i^l(X, T_b)}{\hat{f}_i^v(X, T_b)} x_i \quad 2.37$$

Consecuentemente, la ecuación apropiada para determinar la temperatura de ebullición T_b es una combinación de la relación de equilibrio anterior y la suma de las fracciones molares en la fase vapor:

$$\sum_{i=1}^N y_i = 1$$

que se expresa en la forma

$$\sum_{i=1}^N \frac{\hat{f}_i^l(X, T_b)}{\hat{f}_i^v(X, T_b)} x_i - 1 = 0 \quad 2.38$$

Dado que esta ecuación no puede resolverse explícitamente para T_b , es necesario emplear un método iterativo apropiado.

Por otra parte, la rapidez r_j de la reacción j que se verifica en la fase líquida del destilador y cuyo modelo matemático corresponde con una expresión del tipo Langmuir, Hinshelwood, Hougen y Watson (LHHW) depende, como los coeficientes de fugacidad, de la temperatura y composición del sistema reactivo, T_b y X , respectivamente, de manera tal que la rapidez con que ocurre la reacción j se puede representar en la forma:

$$r_j = r_j(X, T_b); \quad j = 1, 2, \dots, R \quad 2.39$$

Tomando en consideración que la temperatura de ebullición T_b depende implícitamente de la presión de operación y del vector composición en fase líquida X , para la determinación del vector composición en fase vapor Y y la velocidad de las R reacciones químicas que se verifican en el destilador, rescribimos el sistema de ecuaciones 2.33 como el modelo que describe el proceso de

destilación reactiva por lotes para hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno:

$$\frac{dx_i}{d\mathbf{x}} = x_i - y_i(X, T_b) + \mathbf{a} \sum_{j=1}^R (\mathbf{n}_{i,j} - x_i \mathbf{n}_{T,j}) \frac{r_j(X, T_b)}{r_0} \quad 2.40$$

$$i = 1, 2, \dots, N - 1; \quad j = 1, 2, \dots, R$$

Este modelo considera la solución de $N-1$ ecuaciones diferenciales debido a que es posible emplear la condición de suma de fracciones molares para determinar la fracción del N -ésimo componente en la fase líquida x_N

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad 2.41$$

El primer término en el miembro derecho de la ecuación 2.40 describe el proceso de transferencia de masa a través de la interfase líquido-vapor, mientras que el segundo término caracteriza la conversión de los reactivos en la fase líquida debida a las reacciones químicas que se verifican en el sistema. Este segundo término muestra que el efecto de reacción depende del vector composición en fase líquida X , su temperatura de ebullición T_b a la presión de operación p y, adicionalmente, del factor de reacción- separación \mathbf{a} . De esta manera, si el efecto de reacción es igual a cero es posible interpretar que no hay reacción química (el proceso es de destilación pura) o que la reacción ha llegado al equilibrio químico.

Capítulo 3

Visualización Gráfica del Espacio Reactivo: Mapas de Curvas Residuales

Los mapas de curvas residuales (MCR) se emplean principalmente para la representación gráfica de procesos de destilación no reactivos, estos mapas consisten en un conjunto de curvas en las que se reflejan los cambios que sufre la composición en la fase líquida con el tiempo en un proceso de destilación simple; sin embargo, algunos investigadores han transferido este concepto a procesos de destilación reactiva a través de la adición de una expresión para la velocidad de reacción que supone equilibrio químico (Barbosa y Doherty, 1988) o aplicando ecuaciones de velocidad para cinéticas teóricas (Solokhin y col., 1996) o bien mediante expresiones cinéticas determinadas experimentalmente para reacciones catalíticas homogéneas (Venimadhavan y col., 1994) y heterogéneas (Thiel y col., 1997).

Para llevar a cabo un análisis termodinámico y cinético del proceso de destilación reactiva en la hidrodesulfuración catalítica heterogénea de los compuestos azufrados más refractarios presentes en el diesel es necesario considerar el cálculo de las curvas residuales reactivas y de las no reactivas, lo que implica efectuar los cálculos numéricos que consideren el equilibrio de fases con y sin reacción química. Con el objetivo de desarrollar tales cálculos, se requiere del conocimiento de propiedades termodinámicas, tales como las propiedades críticas y factor acéntrico de los compuestos involucrados en el sistema reactivo que en este caso contiene compuestos orgánicos azufrados y sus productos de hidrogenólisis e hidrogenación cuyas propiedades termodinámicas no se conocen. La inexistencia de esta información para algunos de los compuestos que forman parte del sistema reactivo conduce a considerar la predicción de las propiedades termodinámicas, ya sea a través de métodos de contribución de grupos o bien mediante simulación molecular. En la siguiente Sección se desarrolla una breve explicación acerca de la estimación de tales propiedades.

3.1 Estimación de Propiedades Termodinámicas

De acuerdo con Marrero y Gani (2001), las bases para el diseño y simulación de la mayoría de unidades para procesamiento químico consisten en un conjunto de propiedades físicas y termodinámicas de compuestos que son sometidos a un proceso de transformación; sin embargo no siempre es posible encontrar en la literatura disponible la información experimental acerca de las propiedades para los compuestos que interesan a un propósito específico. En tales casos es más común emplear métodos de estimación, dado que no resulta práctico desarrollar los

procesos experimentales para medir las propiedades de los compuestos en el momento que se requieran.

El primer problema que aparece en el desarrollo de los cálculos de equilibrio líquido-vapor para la hidrodesulfuración del sistema reactivo consiste en la carencia de información experimental acerca de las propiedades críticas y el factor acéntrico de los reactivos dibenzotiofeno, 4 metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno así como de sus correspondientes productos obtenidos a través de las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación. Para estimar los valores de estas propiedades empleamos el método de contribución de grupos desarrollado por Joback (1984) y Joback y Reid (1985). En el Apéndice A se desarrolla el concepto de este método y se esquematiza mediante el cálculo de la temperatura crítica del dibenzotiofeno.

En la Tabla 3.1 se presenta una lista de valores de las propiedades críticas y el factor acéntrico para dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno y sus productos correspondientes en las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación, estimados empleando el método de Joback.

TABLA 3.1 Propiedades estimadas a partir del método de Joback

Compuesto		T_c (K)	p_c (atm)	w
Dibenzotiofeno	($C_{12}H_8S$)	853.65	37.59	0.484
4-metildibenzotiofeno	($C_{13}H_{10}S$)	876.23	32.95	0.534
4,6-dimetildibenzotiofeno	($C_{14}H_{12}S$)	898.94	29.12	0.584
<i>Bifenilo (experimental)</i>	($C_{12}H_{10}$)	789.00	38.00	0.364
<i>Bifenilo (estimado)</i>	($C_{12}H_{10}$)	777.19	34.28	0.377
3-metilbifenilo	($C_{13}H_{12}$)	800.99	30.22	0.425
3,3'-dimetilbifenilo	($C_{14}H_{14}$)	824.77	26.85	0.474
Ciclohexilbenceno	($C_{12}H_{16}$)	760.98	29.73	0.354
3-metilciclohexilbenceno	($C_{13}H_{16}$)	774.44	25.95	0.375
Ciclohexiltolueno	($C_{13}H_{18}$)	785.26	26.43	0.402
3-metilciclohexiltolueno	($C_{14}H_{20}$)	798.79	23.25	0.423
<i>Tiofeno (experimental)</i>	(C_4H_4S)	579.40	56.20	0.200
<i>Tiofeno (estimado)</i>	(C_4H_4S)	579.31	57.13	0.191

Para efectos de comparación de las propiedades críticas y del factor acéntrico, estimadas por el método de Joback, en la Tabla 3.1 se incluyen los valores experimentales reportados (Reid y col., 1987) y los estimados para tiofeno y bifenilo; en el caso del tiofeno, puede observarse desde un porcentaje máximo de error de 4.5% en la estimación del factor acéntrico hasta un mínimo de 0.016% que corresponde a la temperatura crítica, mientras que para el bifenilo el máximo error porcentual es de 9.79% y corresponde a la presión crítica y el error mínimo se registra en la temperatura crítica y es de 1.49%.

Estas diferencias sugieren un cierto grado confiabilidad en las propiedades estimadas, cuyo conocimiento nos permite desarrollar el cálculo de los coeficientes de fugacidad requeridos para

la determinación del comportamiento de equilibrio de fases de la mezcla reactiva a través del empleo de una ecuación de estado cúbica.

3.2 *Cálculo del equilibrio de fases*

Una vez que se dispone de información confiable acerca de las propiedades termodinámicas se lleva a cabo la evaluación del equilibrio de fases del sistema reactivo, cálculo para el cual es muy importante efectuar una caracterización correcta del sistema mediante el empleo de la regla de las fases. En el Apéndice B se desarrolla la regla de las fases para sistemas reactivos considerando un número N_f de fases con N componentes identificables. Asimismo, se plantean las ecuaciones correspondientes al modelo de equilibrio líquido-vapor y la ecuación de estado que se utiliza en el cálculo de los coeficientes de fugacidad.

3.3 *Prueba de estabilidad de fases*

El empleo de una ecuación de estado permite, por una parte la aplicación de un procedimiento para prueba de estabilidad de fases (Michelsen, 1982) y, por la otra, la determinación de los puntos críticos en mezclas multicomponentes (Heidemann y Khalil, 1982), con el objetivo de evitar soluciones triviales en los cálculos de equilibrio de fases y trabajar en intervalos de condiciones de operación alejados de la vecindad de los puntos críticos, respectivamente.

Uno de los problemas más importantes asociados con el empleo de ecuaciones de estado para el cálculo de equilibrio de fases consiste en la potencial existencia de una solución trivial; por ejemplo, una solución falsa en donde las fases líquida y vapor posean valores idénticos de composición cuando las propiedades sean las mismas, lo que conduce a satisfacer automáticamente la siguiente relación de equilibrio:

$$\sum_{i=1}^N (y_i - x_i) = 0 \quad 3.1$$

La solución trivial puede ser válida solamente para un conjunto de especificaciones (presión y temperatura, por ejemplo) en una región correspondiente a una sola fase pero, a menos que se tomen en cuenta ciertas precauciones, se encuentra frecuentemente bajo condiciones en las cuales la solución correcta corresponde a dos fases en equilibrio. Esta solución falsa ocurre, en particular, cuando se emplean estimaciones iniciales inadecuadas.

Este problema se agudiza en la región crítica, vecindad del punto crítico, en donde las fases líquida y vapor poseen semejantes composiciones en el equilibrio y los cálculos convergen de manera muy particular hacia la solución trivial a menos que se usen estimaciones iniciales de alta calidad. Se sabe que en el punto crítico las fases líquida y vapor tienen composiciones idénticas.

La condición de igualdad de las fugacidades de cada componente en las fases fluidas es una condición necesaria para el equilibrio, la mezcla en equilibrio es estable a las condiciones de presión y temperatura dadas si y solamente si la energía total del sistema se encuentra en un mínimo global (Michelsen, 1982).

De esta manera, empleando el potencial de Helmholtz como expresión de energía

$$A = A(T, V, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad 3.2$$

considérese una fase **b** constituida por una mezcla de N componentes en las siguientes condiciones:

$$(T_0^b, V_0^b, n_{1,0}^b, n_{2,0}^b, \dots, n_{N,0}^b) \quad 3.3$$

La fase **b** será estable si, para toda variación isotérmica que conduce al nuevo estado

$$(T_0^b, V^b, n_1^b, n_2^b, \dots, n_N^b) \quad 3.4$$

la energía de Helmholtz del sistema se encuentra en un mínimo global, es decir:

$$(A - A_0) + P_0(V^b - V_0^b) - \sum_{k=1}^N m_{k,0}(n_k^b - n_{k,0}^b) > 0 \quad 3.5$$

en donde la presión P_0 y el potencial químico $m_{k,0}$ se evalúan a las condiciones del estado inicial y $A - A_0$ es la diferencia en la energía libre de Helmholtz entre los dos estados. Esta expresión se puede reducir a

$$\left[(A - A_0) - \sum_{k=1}^N m_{k,0}(n_k^b - n_{k,0}^b) \right] > 0 \quad 3.6$$

considerando que toda variación en el volumen de la forma

$$\Delta V = k V_0 \quad 3.7$$

no puede ser calificada como una perturbación del sistema, si se parte de la base de que bajo este tipo de variación tanto la densidad como el potencial químico y la presión permanecen invariables; por lo tanto, a fin de eliminar esta posibilidad, se establece

$$\Delta V = 0 \quad 3.8$$

Por otra parte, para determinar si una mezcla de N componentes se encuentra en una fase estable, es necesario minimizar su energía libre de Helmholtz; lo que se obtiene al hacer que el gradiente de la función de energía sea igual con cero, mientras que su hessiano debe ser mayor de cero, ambos evaluados en términos del vector $n_0 = (n_{1,0}, n_{2,0}, \dots, n_{N,0})$:

$$\begin{aligned}\nabla A(n_0) &= 0 \\ HA(n_0) &> 0\end{aligned}\tag{3.9}$$

es decir, el hessiano de la energía libre de Helmholtz debe ser positivo definido; este se calcula, para un vector h

$$h = (n_1 - n_{1,0}, n_2 - n_{2,0}, \dots, n_N - n_{N,0})^T\tag{3.10}$$

mediante la siguiente expresión cuadrática:

$$HA(n_0) = \frac{1}{2!} h^T [A_{n_i n_j}] h = \frac{1}{2!} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_j \partial n_i} \right) h_i h_j \right] > 0\tag{3.11}$$

La estabilidad del punto de prueba depende de que la expresión 3.9 se cumpla para cualquier vector h ; lo que implica además el cumplimiento de la desigualdad 3.6 mediante la expansión de la energía libre de Helmholtz en una serie de Taylor de segundo orden en términos de los vectores n_0 y h :

$$A(n) = A(n_0) + \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}} h_i \right] + \frac{1}{2!} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_j \partial n_i} \right) h_i h_j \right] + o(h^3)\tag{3.12}$$

que se puede reordenar, bajo la consideración de que el potencial químico del componente i en la mezcla corresponda con la derivada parcial de la energía de Helmholtz con respecto al número de moles del componente respectivo, para obtener:

$$A - A_0 - \sum_{i=1}^N m_{i,0} h_i = \frac{1}{2!} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_j \partial n_i} \right) h_i h_j \right]\tag{3.13}$$

En el mínimo de la energía libre de Helmholtz, el hessiano es definido positivo si, para cualquier vector h , la matriz Q de coeficientes

$$q_{ij} = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_j \partial n_i} \right)\tag{3.14}$$

que es una matriz simétrica, cumple las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} \text{Det}(Q) &> 0 \\ \left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_1^2} \right) &> 0 \end{aligned} \quad 3.15$$

3.4 Determinación de puntos críticos multicomponentes

Una mezcla de N componentes en una fase dada se considera estable si cumple con la desigualdad 3.11, pero si la mezcla se encuentra en el límite de estabilidad, en donde cualquier perturbación por pequeña que ésta sea, conduce a un cambio de fase espontáneo, el término cuadrático de la expansión en Series de Taylor de la energía libre de Helmholtz se hace igual con cero (Heidemann y Khalil, 1980) para un vector h no nulo. De manera que en el límite de estabilidad:

$$h^T Q h = 0 \leftrightarrow \text{Det}(Q) = 0 \quad 3.16$$

y el vector h que satisface esta ecuación es único en el límite de estabilidad.

Un sistema que cumple con la ecuación 3.16 se dice que se encuentra en el límite de estabilidad, así que el conjunto de pares temperatura-volumen que satisfacen esta relación a composición constante forman una curva que se conoce con el nombre de curva espinodal. En esta curva debe existir al menos un estado que, además de satisfacer la ecuación 3.16, sea un estado estable; es decir, *un estado estable en el límite de estabilidad*, para el cual, el término cúbico de la expansión en series de Taylor para la energía libre de Helmholtz debe ser cero también:

$$\frac{1}{3!} \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial^3 A}{\partial n_k \partial n_j \partial n_i} \right) h_i h_j h_k = 0 \quad 3.17$$

Esto es, los estados estables que están en la curva espinodal, que satisfacen las ecuaciones 3.16 y 3.17 se denominan *estados críticos*.

Para determinar los puntos críticos en sistemas multicomponentes, es necesario calcular el vector h que satisface la ecuación 3.16 y con este vector se resuelve la ecuación 3.17. Considerando la relación que existe entre la energía libre de Helmholtz, el potencial químico y la fugacidad (Michelsen y Mollerup, 2004).

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \mathbf{m}_i = \mathbf{m}_i^0(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad 3.18$$

de tal manera que los elementos de la matriz Q se pueden calcular en la siguiente forma

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_j \partial n_i} \right) = RT \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial n_j} \right) \quad 3.19$$

y, por lo tanto, los elementos del término cúbico

$$\left(\frac{\partial^3 A}{\partial n_k \partial n_j \partial n_i} \right) = RT \left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_i}{\partial n_k \partial n_j} \right) \quad 3.20$$

El procedimiento de cálculo de puntos críticos líquido-vapor en sistemas multicomponentes (Orellana y Granados, 1985) consiste en encontrar el par temperatura-volumen en el límite de estabilidad; es decir, que satisfaga las ecuaciones 3.16 y 3.17, iniciando el cálculo con una temperatura suficientemente alta e iterando para un volumen dado hasta el cumplimiento de la ecuación 3.16, lo que nos permite generar un vector h que se encuentra en el límite de estabilidad, mediante el cual resolvemos la forma cúbica (ecuación 3.17) iterando ahora con el volumen, cuyo valor inicial se sugiere que sea cercano al volumen crítico de Redlich-Kwong ($v = 4b$) para componente puro.

3.5 Visualización del Espacio Reactivo

Para analizar el comportamiento del sistema en un proceso de reacción-separación es necesario construir diagramas de fases reactivos sencillos que permitan visualizar de manera “amigable” el efecto que imprimen los parámetros del modelo así como identificar los parámetros más importantes para la simulación y el diseño de operaciones de destilación reactiva.

El principio de conservación de la materia para un sistema de N especies químicas en equilibrio que contienen NE elementos “naturales” se puede representar por la siguiente expresión:

$$\sum_{i=1}^N ?_i ?_i \quad 3.21$$

en donde la especie x_i se considera en el sentido del Apéndice B, ecuación B.7, y n_i es su coeficiente estequiométrico correspondiente.

$$?_i = \prod_{j=1}^{NE} (e_j)_{a_{j,i}} \quad B.7$$

Esto nos permite establecer que la representación gráfica de un sistema reactivo está contenida en un espacio vectorial generado por NE vectores linealmente independientes; es decir, un espacio

vectorial de dimensión NE . Los elementos “naturales” presentes en los N compuestos (reactivos y productos) de las R reacciones independientes que se verifican en el sistema reactivo constituyen una *base estándar (canónica)* de este espacio vectorial.

3.5.1 Espacios vectoriales: Bases y dimensión.

Un espacio vectorial es un modelo que tiene varias aplicaciones, una de las cuales consiste en la visualización gráfica, a través de trayectorias, superficies o volúmenes, del comportamiento de ciertos fenómenos tales como reacciones químicas, procesos específicos de separación, etc.

Una *base* para un espacio vectorial V es un conjunto finito de vectores $\{v_1, v_2, \dots, v_n\}$ que cumple con las siguientes condiciones:

- 1.- $\{v_1, v_2, \dots, v_n\}$ es un conjunto linealmente independiente
- 2.- $\{v_1, v_2, \dots, v_n\}$ genera a V

De esta manera, es posible establecer que todo conjunto de n vectores reales linealmente independientes genera y es una base del espacio vectorial real de dimensión n , representado por \mathbb{R}^n . La *dimensión* de un espacio vectorial corresponde con el número de vectores que forman una base.

En \mathbb{R}^n se definen los siguientes n vectores unitarios

$$\hat{e}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{e}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \dots, \quad \hat{e}_n = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix}$$

y como estos vectores corresponden con las columnas de una matriz identidad, cuyo determinante es la unidad, entonces $\{\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3, \dots, \hat{e}_n\}$ es un conjunto linealmente independiente y constituye una base en \mathbb{R}^n . Esta es una base especial denominada base estándar (o canónica) en \mathbb{R}^n y todo vector v que pertenece a este espacio se puede escribir como una combinación lineal de los vectores de la base

Por otra parte, todo espacio vectorial puede ser generado por muchas bases, formadas éstas por un cierto número de vectores linealmente independientes que, a su vez, pueden ser combinaciones lineales de los vectores unitarios que forman la base canónica del espacio vectorial.

Por ejemplo, la base estándar del espacio vectorial real \mathbb{R}^3 , es

$$\hat{e}_1 = \hat{i} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{e}_2 = \hat{j} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{e}_3 = \hat{k} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

entonces, cualquier vector de la forma

$$v = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

en donde a , b y c son números reales, es obtenido mediante la siguiente combinación lineal de los vectores unitarios que forman la base estándar en \mathbb{R}^3 :

$$v = a\hat{e}_1 + b\hat{e}_2 + c\hat{e}_3$$

es decir

$$v = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + c \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ b \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

Las bases estándar de los espacios vectoriales son ampliamente empleadas debido a que se pueden operar con relativa sencillez; sin embargo, todo espacio vectorial de dimensión n puede ser generado por un número infinito de bases, en virtud de que cualesquiera n vectores linealmente independientes forman una base.

Por ejemplo, el conjunto de vectores

$$B_1 = \{v_1, v_2, v_3\} = \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$$

será una base de \mathbb{R}^3 , si y solamente si v_1 , v_2 y v_3 son linealmente independientes. Es decir, B_1 será una base de \mathbb{R}^3 si y solamente si su combinación lineal es el vector nulo cuando las constantes c_1 , c_2 y c_3 son todas igual con cero. Es decir

$$c_1v_1 + c_2v_2 + c_3v_3 = 0$$

cuando

$$c = (c_1, c_2, c_3)^T = (0, 0, 0)^T$$

En otras palabras:

$$c_1 v_1 + c_2 v_2 + c_3 v_3 = c_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix} + c_2 \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix} + c_3 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

o bien

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 2 & 2 & 1 \\ 0 & 3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

cuando

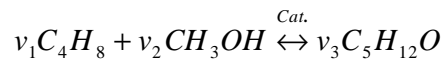
$$\det \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 2 & 2 & 1 \\ 0 & 3 & 1 \end{pmatrix} \neq 0$$

entonces, para determinar si B_1 es una base de \mathbb{R}^3 , basta calcular

$$\det \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 2 & 2 & 1 \\ 0 & 3 & 1 \end{pmatrix} = -3$$

Como el determinante es diferente de cero, B_1 es una base de \mathbb{R}^3 .

Para ilustrar la aplicación de estos conceptos en una reacción química, consideremos como un ejemplo específico a la producción de eter metiliterbutílico (MTBE) a partir de la reacción en fase líquida de isobuteno y metanol que permite obtener el éter metiliterbitílico como un producto en el fondo del recipiente (por ser más pesado). El ejemplo describe el siguiente esquema de reacción química:



En donde v_i representa el coeficiente estequiométrico del i -ésimo componente en la reacción química.

Como se puede observar, en todos los componentes de la reacción aparecen solamente 3 elementos: C, H y O, los cuales se pueden considerar como la base estándar de un espacio vectorial de dimensión 3.

$$\hat{e}_C = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{e}_H = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{e}_O = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

De esta manera se puede postular que cada uno de los compuestos involucrados (isobuteno, metanol y éter metilterbitílico) corresponderá con las siguientes combinaciones lineales de esos tres vectores unitarios.

$$C_4H_8 = 4\hat{e}_C + 8\hat{e}_H + 0\hat{e}_O$$

$$CH_3OH = \hat{e}_C + 4\hat{e}_H + \hat{e}_O$$

$$C_5H_{12}O = 5\hat{e}_C + 12\hat{e}_H + \hat{e}_O$$

El balance de materia del sistema reactivo, fundamentado en el principio de conservación de la materia indica que:

$$v_1C_4H_8 + v_2CH_3OH = v_3C_5H_{12}O$$

o bien

$$\sum_{i=1}^{\text{Reactivos}} v_i a_{ik} = \sum_{i=1}^{\text{Productos}} v_i a_{ik}$$

En donde a_{ik} representa la cantidad (o número de átomos) con que el k -ésimo elemento está presente en el i -ésimo componente de la reacción. Este sistema de ecuaciones se escribe, en forma más general como

$$-v_1C_4H_8 - v_2CH_3OH + v_3C_5H_{12}O = 0$$

o bien

$$\sum_{i=1}^{NC} v_i a_{ik} = 0$$

cuando NC es el número total de compuestos que intervienen en la reacción, considerando que los coeficientes estequiométricos v_i adopten valores negativos para los reactivos y positivos para los productos. Como se puede observar en estas últimas expresiones, el modelo matemático de la reacción química resulta en la combinación lineal de los 3 vectores siguientes:

$$C_4H_8 = \begin{pmatrix} 4 \\ 8 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$CH_3OH = \begin{pmatrix} 1 \\ 4 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$C_5H_{12}O = \begin{pmatrix} 5 \\ 12 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Si éstos vectores son linealmente independientes, entonces generan un espacio vectorial de dimensión 3, por lo que el comportamiento del sistema reactivo podrá visualizarse gráficamente en un espacio tridimensional.

El balance de materia para cada elemento se escribe:

$$C : -4v_1 - v_2 + 5v_3 = 0$$

$$H : -8v_1 - 4v_2 + 12v_3 = 0$$

$$O : -v_2 + v_3 = 0$$

Este modelo indica que la reacción química puede caracterizarse por:

- i) un vector estequiométrico v , cuyo i -ésimo elemento representa el coeficiente estequiométrico del componente i en la reacción

$$v = (-v_1, -v_2, v_3)^T$$

- ii) un vector nulo 0 , que corresponde con la columna de términos independientes del sistema homogéneo

$$0 = (0, 0, 0)^T$$

- iii) y una matriz A , formada por las cantidades de átomos de los elementos C, H y O presentes en cada molécula de los compuestos involucrados (denominada matriz estequiométrica)

$$A = \begin{pmatrix} 4 & 1 & 5 \\ 8 & 4 & 12 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Para verificar la dimensión del espacio vectorial correspondiente, calcularemos el determinante de la matriz estequiométrica

$$\det A = \begin{vmatrix} 4 & 1 & 5 \\ 8 & 4 & 12 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} = 4(4-12) - 8(1-5) = 0$$

Este resultado indica que los vectores

$$C_4H_8 = \begin{pmatrix} 4 \\ 8 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$CH_3OH = \begin{pmatrix} 1 \\ 4 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$C_5H_{12}O = \begin{pmatrix} 5 \\ 12 \\ 1 \end{pmatrix}$$

son linealmente dependientes, por lo que la reacción química se encuentra estrictamente en un subespacio propio del espacio vectorial tridimensional. Es decir, al menos uno de los anteriores vectores es una combinación lineal de los otros dos.

En este caso específico, se puede observar que la matriz A tiene por lo menos una submatriz de rango 2, por lo que –si bien– la reacción está en un espacio de dimensión 3, su base contiene solamente dos vectores. Entonces, la reacción química está en un subespacio de \mathbb{R}^3 , un espacio vectorial de dimensión dos (\mathbb{R}^2) que está contenido en \mathbb{R}^3 .

Entonces; la base del espacio de la reacción es el conjunto:

$$\{C_4H_8, CH_3OH\} = \left\{ \begin{pmatrix} 4 \\ 8 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ 4 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$$

y, como se puede observar, el vector correspondiente al éter metilterbitílico es una combinación lineal de éstos de ellos

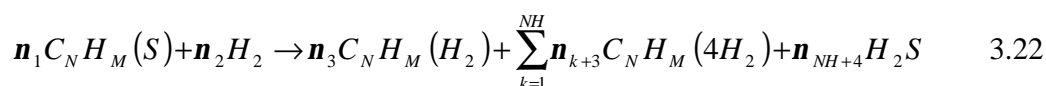
$$C_5H_{12}O = \begin{pmatrix} 4 \\ 8 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 \\ 4 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5 \\ 12 \\ 1 \end{pmatrix}$$

3.5.2 Generalización del sistema reactivo

La visualización gráfica del sistema reactivo en el espacio vectorial generado por los elementos “naturales” como vectores base puede ser aún complicada, por lo que todo proceso algebraico tendiente a simplificar este espacio resultará sumamente atractivo.

Partiendo del concepto de *base*, es de esperarse que cualquier conjunto de NE vectores linealmente independientes, incluyendo a la base estándar, será una base del espacio vectorial, de manera que es posible obtener una sensible modificación de la representación gráfica del sistema reactivo a partir de un *cambio de base* del espacio vectorial; es decir, mediante la obtención de otros NE vectores base diferentes a los elementos “naturales”, cuya combinación lineal permita la formación de todos los compuestos presentes en la mezcla reactiva.

Para efectos del análisis del sistema reactivo, las reacciones de hidrodesulfuración de las diferentes especies descritas por la ecuación 2.2 se pueden agrupar en una expresión general, caracterizada por invariantes:



en donde n_i es el coeficiente estequiométrico del compuesto i en el sistema reactivo, NH es el número de productos obtenidos por la reacción de hidrogenación, $C_N H_M$ es la parte orgánica del compuesto azufrado, $C_N H_M (H_2)$ y $C_N H_M (4H_2)$ son los productos de las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación, respectivamente. Como se puede observar en la ecuación 3.22, la reacción general de hidrodesulfuración involucra doce especies químicas diferentes, adicionalmente tales reacciones se llevan a cabo en una disolución que incluye varios hidrocarburos, por ejemplo una mezcla parafínica de cadenas C_{10} - C_{16} . El cálculo y, sobre todo, la visualización del comportamiento de fase de esta mezcla reactiva multicomponente implica una mayor dificultad, debido a la cantidad de especies presentes y a la particular complejidad que presentan sistemas reactivos que contienen compuestos como el hidrógeno y el ácido sulfhídrico.

Con el objetivo de simplificar la visualización del comportamiento del equilibrio de fases de este sistema reactivo, se plantea tratar de manera individual con las reacciones de hidrodesulfuración para cada uno de los compuestos azufrados más refractarios presentes en el diesel mediante una mezcla modelo; es decir, suponemos una mezcla reactiva que contiene inicialmente uno de los compuestos azufrados (dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno o 4,6-dimetildibenzotiofeno), hidrógeno y un compuesto inerte como disolvente (tetralina o n-hexadecano), los productos de hidrodesulfuración correspondientes empezarán a generarse cuando las reacciones químicas procedan. A pesar de tratar separadamente los sistemas reactivos, el número de componentes es muy alto (6 en los casos de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno y 7 en el caso de 4-metildibenzotiofeno) por lo que resulta necesario efectuar una importante modificación al espacio de composición, lo que se puede lograr a través del empleo del concepto de *elemento*, basado en el modelo químico (Michelsen y Mollerup, 2004) y propuesto por Pérez-Cisneros y col. (1977), cuyo aspecto más relevante constituye en un cambio de base en el espacio vectorial.

3.5.3 Selección de elementos

La selección de *elementos* en sistemas reactivos se ha realizado tradicionalmente a través de los elementos químicos “naturales” que se encuentran presentes en la mezcla; sin embargo, es posible elegir libremente cualquier fragmento de reactivo que permanezca invariante a lo largo de la reacción. Con base en la discusión de la regla de las fases en sistemas reactivos desarrollada en la el Apéndice B, se infiere que el rango de la matriz estequiométrica del sistema reactivo no solamente proporciona información acerca del número de *elementos* independientes M y consecuentemente, del número de reacciones químicas independientes R , sino que también suministra el número mínimo de descomposiciones moleculares, en átomos, fragmentos o radicales que representan una reacción química (Pérez-Cisneros, 1997). En el ejemplo B.1 (Apéndice B) se calcula el número de *elementos* así como el número de reacciones químicas independientes que ocurren en el esquema de reacción que contiene dibenzotiofeno (1), hidrógeno (2), bifenilo (3), ciclohexilbenceno (4) y ácido sulfhídrico (5).

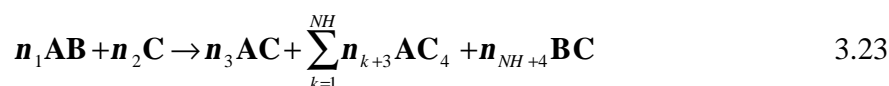
De esta manera, el mismo planteamiento de la reacción general de hidrodeshidrosulfuración, ecuación 3.22, cuya matriz estequiométrica tiene rango $r = 3$, sugiere la siguiente distribución de fragmentos, átomos y moléculas en 3 *elementos* que permanecen invariantes a lo largo de las reacciones químicas y que describen completamente el sistema:

Elemento A: corresponde con el fragmento orgánico del compuesto azufrado ($C_N H_M$).

Elemento B: corresponde con el átomo de azufre (S)

Elemento C: corresponde con la molécula de hidrógeno (H_2)

por lo que la reacción 3.22 se puede escribir en forma equivalente, en términos de los *elementos* de la siguiente manera:



en donde las combinaciones de los *elementos A* y *C* representan a los productos de la reacción de hidrogenólisis (\mathbf{AC}) y de la reacción de hidrogenación (\mathbf{AC}_k); es decir todos los productos orgánicos obtenidos por las reacciones involucradas en la hidrodeshidrosulfuración del compuesto azufrado \mathbf{AB} . Adicionalmente y en virtud de que las reacciones químicas se verifican en fase líquida, se debe considerar la presencia de un disolvente inerte; es decir, otra molécula invariante a lo largo de las reacciones, el cual se introduce como el *elemento D*.

La ecuación 3.23 es la representación, mediante átomos, moléculas y fragmentos de moléculas (*elementos*) que permanecen invariantes a lo largo del proceso reactivo, de la reacción general de hidrodeshidrosulfuración (ecuación 3.22). Esta nueva formulación nos permite construir, de manera

análoga a las matrices estequiométricas, las denominadas matrices *elementales* del sistema reactivo.

Ejemplo 3.1: Construcción de las matrices *elementales* para hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno.

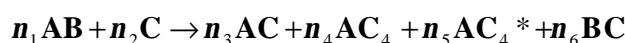
Las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación que presentan los compuestos azufrados dibenzotiofeno (Broderick y Gates, 1981) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (Vanrysselberghe y col., 1988), son factibles de escribir bajo la misma representación por *elementos* (ecuación 3.23):



de la que se puede obtener la siguiente matriz *elemental*:

	DBT o 4,6DMDBT	H ₂	Bf o 3,3'DMBf	ChB o 3MChT	H ₂ S	Disolvente
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
A = C _N H _M	n ₁	0	n ₃	n ₄	0	0
B = S	n ₁	0	0	0	n ₅	0
C = H ₂	0	n ₂	n ₃	4 n ₄	n ₅	0
D = Disolv.	0	0	0	0	0	1

Por otra parte, las reacciones involucradas en la hidrodesulfuración de 4-metildibenzotiofeno varían con respecto a las anteriores al presentar dos productos de hidrogenación, los cuales se pueden agrupar en una misma representación por *elementos* debido a que son isómeros (Vanrysselberghe y col., 1988); de manera que la reacción general se escribe de la siguiente manera:



por lo que su matriz *elemental* será

	4MDBT	H ₂	3MBf	3MChB	3ChT	H ₂ S	Disolvente
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
A = C _N H _M	n ₁	0	n ₃	n ₄	n ₅	0	0
B = S	n ₁	0	0	0	0	n ₆	0
C = H ₂	0	n ₂	n ₃	4 n ₄	4 n ₅	n ₆	0
D = Disolv.	0	0	0	0	0	0	1

Es muy importante observar que en esta última representación de los sistemas reactivos se ha incluido al disolvente (*elemento D*) que, si bien se considera inerte a la reacción de

hidrodesulfuración, juega el papel del medio continuo en el que se verifican las reacciones químicas.

3.5.4 Fracción de elemento

Con el objetivo de cuantificar los *elementos* mediante intervalos numéricamente definidos, se introduce el concepto de fracción de *elemento*, cuya determinación requiere del cálculo de la cantidad E_j en que se encuentra presente el *elemento* j .

Pérez-Cisneros y col. (1997) establecen que la cantidad E_j se puede calcular de acuerdo con la distribución observada en las matrices *elementales*, a través de las fracciones molares x_i y los coeficientes estequiométricos n_i de los compuestos involucrados, de la misma manera en que se determinaría la cantidad en que se encuentran presentes los elementos “naturales” en una reacción química mediante la distribución observada en la matriz estequiométrica, mientras que la cantidad total de elemento E_T es la suma de E_j para todos los M *elementos* presentes.

$$E_j = L \sum_{i=1}^N A_{j,i} x_i \quad 3.24$$

$$E_T = L \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N A_{k,i} x_i = \sum_{j=1}^M E_j \quad 3.25$$

L es la cantidad de líquido y $A_{j,i}$ es el número de elementos químicos “naturales” j presentes en el compuesto i .

De esta manera, las fracciones individuales de los *elementos* que reducen el espacio composición del sistema reactivo se pueden calcular de acuerdo con la siguiente expresión

$$W_j = \frac{E_j}{E_T} = \frac{L \sum_{i=1}^N A_{j,i} x_i}{L \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N A_{k,i} x_i} = \frac{\sum_{i=1}^N A_{j,i} x_i}{\sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N A_{k,i} x_i} \quad 3.26$$

y así tendremos que

$$\sum_{k=1}^M W_k = 1 \quad 3.27$$

Ejemplo 3.2: Cálculo de la cantidad de *elemento* E_j en las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno.

Como se ilustra en el ejemplo 3.1, las reacciones involucradas en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno se representan a través de esquemas análogos de reacción por *elementos*, por lo que es de esperarse que el cálculo de la cantidad en que están presentes los elementos **A**, **B**, **C** y **D** en ambos sistemas reactivos sea similar. Las cantidades E_j y E_T se determinan a través del empleo de las ecuaciones 3.24 y 3.25 en la forma siguiente:

$$E_A = L(\mathbf{n}_1x_1 + \mathbf{n}_3x_3 + \mathbf{n}_4x_4)$$

$$E_B = L(\mathbf{n}_1x_1 + \mathbf{n}_5x_5)$$

$$E_C = L(\mathbf{n}_2x_2 + \mathbf{n}_3x_3 + 4\mathbf{n}_4x_4 + \mathbf{n}_5x_5)$$

$$E_D = Lx_6$$

$$E_T = E_A + E_B + E_C + E_D = L[2(\mathbf{n}_1x_1 + \mathbf{n}_3x_3 + \mathbf{n}_5x_5) + \mathbf{n}_2x_2 + 5\mathbf{n}_4x_4 + x_6]$$

en donde los coeficientes estequiométricos de los compuestos correspondientes a ambas reacciones son:

$$\mathbf{n}_1 = 2, \mathbf{n}_2 = 7, \mathbf{n}_3 = 1, \mathbf{n}_4 = 1, \mathbf{n}_5 = 2$$

Ejemplo 3.3: Cálculo de la cantidad de *elemento* E_j en la reacción de hidrodesulfuración de 4-metildibenzotiofeno

Para el caso de la hidrodesulfuración de 4-metildibenzotiofeno las cantidades E_j y E_T se determinan empleando las ecuaciones 3.24 y 3.25, con la diferencia de que en este caso existe un producto adicional de reacción.

$$E_A = L(\mathbf{n}_1x_1 + \mathbf{n}_3x_3 + \mathbf{n}_4x_4 + \mathbf{n}_5x_5)$$

$$E_B = L(\mathbf{n}_1x_1 + \mathbf{n}_6x_6)$$

$$E_C = L(\mathbf{n}_2x_2 + \mathbf{n}_3x_3 + 4\mathbf{n}_4x_4 + 4\mathbf{n}_5x_5 + \mathbf{n}_6x_6)$$

$$E_D = Lx_7$$

$$E_T = E_A + E_B + E_C + E_D = L[2(\mathbf{n}_1x_1 + \mathbf{n}_3x_3 + \mathbf{n}_6x_6) + \mathbf{n}_2x_2 + 5\mathbf{n}_4x_4 + 5\mathbf{n}_5x_5 + x_7]$$

Los coeficientes estequiométricos de los compuestos correspondientes son:

$$\mathbf{n}_1 = 3, \mathbf{n}_2 = 12, \mathbf{n}_3 = 1, \mathbf{n}_4 = 1, \mathbf{n}_5 = 1, \mathbf{n}_6 = 3$$

3.5.5 Determinación del espacio de composición

La gran mayoría de sistemas reactivos están formados por mezclas multicomponentes de manera que su representación gráfica constituye un verdadero desafío, el de representar un sistema con varios componentes en un diagrama claro y sencillo.

Un concepto ampliamente usado en destilación reactiva es el de las variables de composición transformadas (Ung y Doherty, 1995)

$$X_i = \left[\frac{x_i - \mathbf{n}_i^T \mathbf{u}^{-1} \mathbf{x}_{ref}}{1 - \mathbf{n}_{Tot}^T \mathbf{u}^{-1} \mathbf{x}_{ref}} \right]; \quad i = 1, 2, \dots, N - R \quad 3.28$$

en donde \mathbf{n}_i^T es el vector renglón de coeficientes estequiométricos del componente i para cada reacción, \mathbf{n}_{Tot}^T es el vector renglón de la suma de los coeficientes estequiométricos para cada reacción, \mathbf{x}_{ref} es el vector columna formado por las fracciones molares de los R componentes de referencia y \mathbf{u} es la matriz cuadrada de los coeficientes estequiométricos para los mismos componentes de referencia en las R reacciones. Los autores proporcionan algunos criterios para determinar estos componentes

... los componentes de referencia puede seleccionarse de los N compuestos que forman la mezcla reactiva de acuerdo a los siguientes criterios:

La matriz \mathbf{u} debe ser invertible, es decir, $\det(\mathbf{u}) \neq 0$. Como \mathbf{u} es la matriz cuadrada de coeficientes estequiométricos de los R componentes de referencia (renglones) en las R reacciones (columnas), una condición necesaria que debe ser satisfecha para este criterio es que ningún renglón o columna de la matriz sea cero. Es decir, que todas las reacciones deben involucrar al menos uno de los componentes de referencia seleccionados, así como que ninguno de los inertes sea seleccionado como componente de referencia. Otra condición necesaria es que ninguno de los renglones se repita, lo que significa que los componentes de referencia no tengan los mismos coeficientes estequiométricos en cada reacción...

De lo anterior se desprende claramente que la selección de los *componentes de referencia* resulta ser un trabajo complicado, además de que estas variables transformadas tienen la característica de presentar valores negativos, como fue reportado por los mismos Ung y Doherty (1995b) para el caso de sistemas reactivos de xilenos.

La aplicación del concepto de *elemento* en el sistema reactivo de hidrodesulfuración de los compuestos azufrados dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno constituye la principal aportación que presenta este trabajo, pues mediante esta transformación es posible representar mezclas reactivas multicomponentes en diagramas de fases reactivos más

sencillos, lo que permite visualizar en forma precisa el comportamiento de todos los componentes (reactivos y productos) involucrados en el proceso de separación reactiva a través de un espacio de composición reducido a un espacio tridimensional, cuya geometría se puede determinar bajo la consideración de que cada uno de los 4 *elementos* estará representado a través de su fracción que posee intervalos perfectamente definidos

$$0 \leq W_j \leq 1$$

por lo que es posible establecer que el espacio de composición del sistema corresponde con un tetraedro (Figura 3.1).

El espacio de composición de la Figura 3.1 puede describirse en los siguientes términos:

- 1) Los vértices del tetraedro, denotados por los puntos **A**, **B**, **C** y **D** representan los *elementos* “puros”

$$W_j = 1.0$$

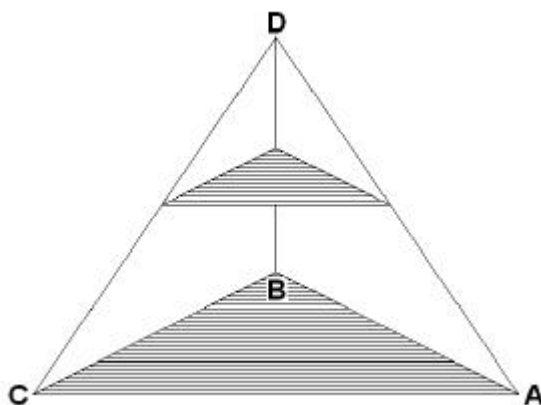


Figura 3.1 Espacio de composición tridimensional del sistema representado por *elementos*

de manera que un punto localizado en un vértice; por ejemplo el punto **A**, indica la ausencia de todos los *elementos* que no sean **A**; es decir

$$W_B = W_C = W_D = 0.0$$

- 2) Los puntos que se encuentran a lo largo de las aristas del tetraedro y que forman las líneas que unen dos vértices (líneas **A-B**, **A-D**, **A-C**, **B-C**, **B-D** y **C-D** del tetraedro) representan mezclas de los *elementos* involucrados; por ejemplo, la arista **A-B** representa mezclas de los *elementos* **A** y **B** exclusivamente, por lo que la fracción de cualquier *elemento* que no sea **A** o **B** es

$$W_C = W_D = 0.0$$

Estas aristas van desde el *elemento A* “puro”, cuyas coordenadas son

$$W_A = 1.0, \quad W_B = 0.0$$

hasta el *elemento B* “puro” con coordenadas

$$W_A = 0.0, \quad W_B = 1.0$$

Todo punto sobre cualquier arista $i-j$ (en donde i y j representan cualquier *elemento* diferente) del tetraedro satisface la ecuación 3.27

$$W_i + W_j = 1.0$$

- 3) Los planos P_{ABC} , semejantes a los triángulos sombreados en la Figura 3.1, representan mezclas de los *elementos A, B, C* y *D*, para valores constantes de la fracción del *elemento D*. Por ejemplo, en el caso del triángulo ABC , correspondiente al plano inferior del tetraedro, la fracción del *elemento D* es

$$W_D = 0.0$$

y cada uno de los puntos internos de cualquier plano P_{ABC} cumple con la ecuación 3.27

$$W_A + W_B + W_C + W_D = 1.0$$

Todo punto que se encuentre en la frontera de los planos P_{ABC} denota la ausencia de uno de los *elementos A, B* o *C*, dependiendo de su ubicación.

- 4) Finalmente, todo punto interno del espacio composición de la Figura 3.1 será una mezcla de los 4 *elementos*, en donde las fracciones de cada *elemento* estará en el intervalo (0, 1):

$$W_A, W_B, W_C, W_D \neq 0.0$$

Análogamente a los casos anteriores, la suma de las fracciones de los *elementos* será consistente con la ecuación 3.27.

3.5.6 Localización de los componentes de la mezcla reactiva

Mediante el empleo de la definición de fracción de *elemento*, los 6 compuestos que conforman la mezcla reactiva (7 compuestos en el caso de la hidrodesulfuración de 4-metildibenzotiofeno) se pueden localizar en el espacio composición descrito por la Figura 3.1.

La localización en un diagrama reactivo de fases de los diferentes componentes puros, incluyendo al disolvente, que intervienen en la mezcla reactiva a través de sus *elementos* representativos es de gran importancia debido a que, en cualquier proceso químico, el resultado final debe presentarse en términos de la composición de las especies químicas involucradas, no de los *elementos*.

Para ubicar los componentes puros en el diagrama reactivo de fases es necesario emplear la ecuación 3.26, que relaciona las fracciones de *elemento* con las fracciones molares de los componentes, y resolverla mediante la simple asignación de la unidad a cualquier fracción molar de componente puro, lo que nos permitirá conocer sus valores respectivos en términos de las fracciones de *elementos*.

Ejemplo 3.4: Cálculo de las fracciones de *elementos* para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno

El cálculo de las coordenadas de componentes puros para la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, que en esencia es análogo al caso de la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno, permite localizar tales componentes puros en un diagrama reactivo de fases por *elementos* similar al de la Figura 3.1 y requiere de la combinación de las ecuaciones planteadas en el Ejemplo 3.2 para calcular las cantidades de elemento E_j y E_T , con la ecuación 3.26 a fin de obtener las fracciones de *elementos*:

$$W_A = \frac{2x_1 + x_3 + x_4}{2(2x_1 + x_3 + 2x_5) + 7x_2 + 5x_4 + x_6}$$

$$W_B = \frac{2x_1 + 2x_5}{2(2x_1 + x_3 + 2x_5) + 7x_2 + 5x_4 + x_6}$$

$$W_C = \frac{7x_2 + x_3 + 4x_4 + 2x_5}{2(2x_1 + x_3 + 2x_5) + 7x_2 + 5x_4 + x_6}$$

$$W_D = \frac{x_6}{2(2x_1 + x_3 + 2x_5) + 7x_2 + 5x_4 + x_6}$$

Este conjunto de ecuaciones se resuelven haciendo

$$x_i = 1.0 \quad \text{y} \quad x_{j \neq i} = 0.0$$

para determinar los valores de las fracciones de *elemento* que representan al componente i puro.

Componente 1: Dibenzotiofeno puro

$$x_1 = 1.0, \quad x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = x_6 = 0.0$$

$$W_A = \frac{2(1)}{2[2(1)]} = \frac{1}{2}; \quad W_B = \frac{2(1)}{2[2(1)]} = \frac{1}{2}; \quad W_C = \frac{0}{2[2(1)]} = 0; \quad W_D = \frac{0}{2[2(1)]} = 0$$

Componente 2: Hidrógeno puro

$$x_2 = 1.0, \quad x_1 = x_3 = x_4 = x_5 = x_6 = 0.0$$

$$W_A = \frac{0}{7(1)} = 0; \quad W_B = \frac{0}{2(1)} = 0; \quad W_C = \frac{7(1)}{7(1)} = 1; \quad W_D = \frac{0}{7(1)} = 0$$

Componente 3: Bifenilo puro

$$x_3 = 1.0, \quad x_1 = x_2 = x_4 = x_5 = x_6 = 0.0$$

$$W_A = \frac{1}{2(1)} = \frac{1}{2}; \quad W_B = \frac{0}{2(1)} = 0; \quad W_C = \frac{1}{2(1)} = \frac{1}{2}; \quad W_D = \frac{0}{2(1)} = 0$$

Componente 4: Ciclohexilbenceno puro

$$x_4 = 1.0, \quad x_1 = x_2 = x_3 = x_5 = x_6 = 0.0$$

$$W_A = \frac{1}{5(1)} = \frac{1}{5}; \quad W_B = \frac{0}{5(1)} = 0; \quad W_C = \frac{4(1)}{5(1)} = \frac{4}{5}; \quad W_D = \frac{0}{5(1)} = 0$$

Componente 5: Acido sulfhídrico puro

$$x_5 = 1.0, \quad x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = x_6 = 0.0$$

$$W_A = \frac{0}{2[2(1)]} = 0; \quad W_B = \frac{2(1)}{2[2(1)]} = \frac{1}{2}; \quad W_C = \frac{2(1)}{2[2(1)]} = \frac{1}{2}; \quad W_D = \frac{0}{2[2(1)]} = 0$$

Componente 6: Disolvente puro

$$x_6 = 1.0, \quad x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = 0.0$$

$$W_A = \frac{0}{1} = 0; \quad W_B = \frac{0}{1} = 0; \quad W_C = \frac{0}{1} = 0; \quad W_D = \frac{1}{1} = 1$$

Tomando como base el espacio composición discutido en la sección 3.5.5 (Figura 3.1), los valores calculados en el ejemplo 3.4 constituyen las coordenadas que se requieren para ubicar a las especies puras en ese espacio vectorial.

Tabla 3.2 Coordenadas de componente puro (fracciones de *elementos*)

<i>Componente puro</i>	<i>Representación</i>	<i>Coordenadas (W_A, W_B, W_C, W_D)</i>	
	<i>n</i>		
<i>dibenzotiofeno</i>	(C ₁₂ H ₈ S)		
<i>4-metildibenzotiofeno</i>	(C ₁₃ H ₁₀ S)	AB	(0.5, 0.5, 0.0, 0.0)
<i>4,6-dimetildibenzotiofeno</i>	(C ₁₄ H ₁₂ S)		
<i>bifenilo</i>	(C ₁₂ H ₁₀)		
<i>3-metilbifenilo</i>	(C ₁₃ H ₁₂)	AC	(0.5, 0.0, 0.5, 0.0)
<i>3,3'-dimetilbifenilo</i>	(C ₁₄ H ₁₄)		
<i>ciclohexilbenceno</i>	(C ₁₂ H ₁₆)		
<i>3-metilciclohexilbenceno</i>	(C ₁₃ H ₁₈)	AC₄	(0.2, 0.0, 0.8, 0.0)
<i>3-ciclohexiltolueno</i>	(C ₁₃ H ₁₈)		
<i>3-metilciclohexiltolueno</i>	(C ₁₄ H ₂₀)		
<i>Acido Sulfídrico</i>	H ₂ S	BC	(0.0, 0.5, 0.5, 0.0)
<i>Azufre</i>	S	C	(0.0, 0.0, 1.0, 0.0)
<i>Disolvente</i>		D	(0.0, 0.0, 0.0, 1.0)

Para los casos del 4-metildibenzotiofeno y del 4,6-dimetildibenzotiofeno es necesario realizar cálculos similares para obtener los valores de las fracciones de *elementos* que representan a las diferentes especies puras involucradas en cada sistema reactivo. Los valores de las coordenadas del espacio composición calculados para cada una de las especies involucradas en la hidrosulfuración de dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno se presentan en la Tabla 3.2, y su representación en el espacio tridimensional de composición se ilustra en la Figura 3.2, en donde las áreas sombreadas corresponden a las zonas reactivas bidimensionales.

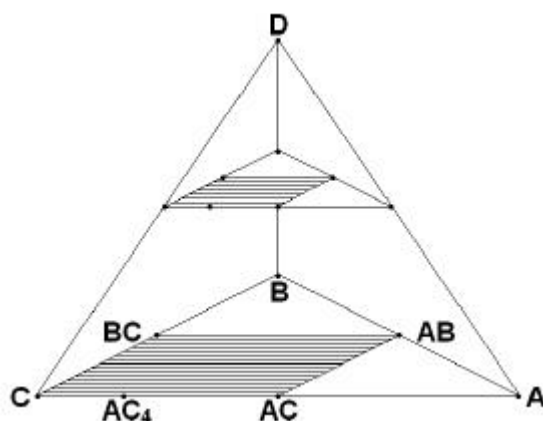


Figura 3.2 Localización de componentes puros en el espacio de composición

La Figura 3.2 representa el espacio de composición mediante *elementos* del sistema reactivo descrito por la reacción química general (ecuación 3.23) en donde se localizan todos los componentes puros que intervienen en cada uno de los tres sistemas reactivos definidos en el capítulo 2, incluyendo el disolvente.

En este espacio se puede identificar, como se desarrolló en la sección 3.5.5, que los *elementos* “puros” **A**, **B**, **C** y **D** se localizan en cada uno de los cuatro vértices del tetraedro, mientras que todo punto interno del espacio de composición representa una mezcla de los cuatro *elementos* combinados como especies químicas del sistema reactivo.

En el plano inferior de la Figura 3.2, plano P_{ABC} (en donde $W_D = 0$), coexisten solamente los compuestos involucrados en las reacciones químicas (reactivos y productos) y su ubicación se determina de acuerdo con el ejemplo 3.6; es decir:

- 1) El compuesto azufrado **AB** se localiza sobre la arista **A-B** y sus coordenadas, calculadas en el ejemplo 3.4 son:

$$(W_A, W_B, W_C) = (0.5, 0.5, 0.0)$$

- 2) El hidrógeno, *elemento* **C**, se encuentra en el vértice cuyas coordenadas corresponden con

$$(W_A, W_B, W_C) = (0.0, 0.0, 1.0)$$

- 3) El producto de la reacción de hidrogenólisis **AC** está sobre la arista **A-C** y sus coordenadas son

$$(W_A, W_B, W_C) = (0.5, 0.0, 0.5)$$

- 4) El producto de la reacción de hidrogenación, o los isómeros producidos por la hidrogenación del 4-metildibenzotiofeno, se representan por el *elemento* **AC₄** y se localizan también sobre la arista **A-C** con coordenadas

$$(W_A, W_B, W_C) = (0.2, 0.0, 0.8)$$

- 5) El ácido sulfhídrico producido por ambas reacciones químicas (hidrogenación e hidrogenólisis), *elemento* **BC** se encuentra sobre la arista **B-C** y sus coordenadas corresponden con

$$(W_A, W_B, W_C) = (0.0, 0.5, 0.5)$$

La región sombreada en el plano **P_{ABC}** se denomina zona reactiva y está delimitada por líneas que se denominan asimismo fronteras reactivas, ésta es una región bidimensional en virtud de que todas las reacciones químicas involucradas en el sistema reactivo se consideran independientes de la cantidad (e incluso de la naturaleza) del disolvente. De esta manera, se puede observar que en el plano superior de la Figura 3.2, en donde $W_D = 0.5$, se encuentra una proyección de la región sombreada cuyas coordenadas libres de disolvente y normalizadas, coinciden con las coordenadas de la zona reactiva del plano **P_{ABC}**.

Las reacciones químicas ocurren solamente para mezclas que se localizan en los puntos internos de la zona reactiva (región sombreada) debido a que cualquier punto fuera de esta zona reactiva representa una combinación de *elementos* **A**, **B** y **C** que no corresponde con ninguno de los compuestos involucrados en las reacciones químicas que se verifican en el proceso de hidrodesulfuración de los compuestos azufrados refractarios presentes en el diesel.

El análisis anterior conduce a un nuevo planteamiento: los diagramas de fases reactivos del sistema libre de disolvente se pueden representar adecuadamente a través de un espacio de composición bidimensional triangular con coordenadas, que realmente son las fracciones de los *elementos* cuyas diversas combinaciones dan lugar a todos los compuestos involucrados; es decir, a pesar de que el proceso de destilación reactiva para hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno se encuentre ubicado en diversos planos del espacio tridimensional ilustrado por la Figura 3.2, la zona reactiva siempre corresponde con un espacio bidimensional triangular restringido, por lo que es perfectamente posible observar el comportamiento de equilibrio de fases con reacción química en fase líquida del sistema en diagramas reactivos triangulares de fases, como el que se muestra en la Figura 3.3, empleando las coordenadas libres de disolvente normalizadas.

La Figura 3.3 muestra un diagrama de fases para las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación de dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno o 4,6-dimetildibenzotiofeno con concentración constante de disolvente o sin disolvente, las líneas gruesas indican las fronteras reactivas por lo que cualquier punto que esté fuera de esas fronteras no pertenece al espacio reactivo del proceso bajo estudio.

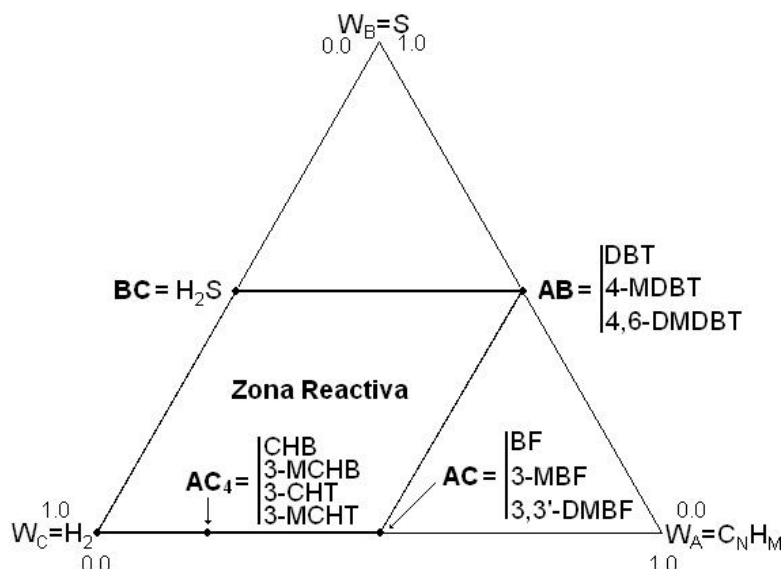


Figura 3.3 Diagrama reactivo triangular normalizado para reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación con composiciones de disolvente constantes ($W_D = \text{constante}$) o libres de disolvente ($W_D = 0$).

Los diagramas de fases reactivos ternarios son bastante útiles debido a que proporcionan información acerca del efecto que imprimen los parámetros del modelo sobre el comportamiento del sistema reactivo, además de que permiten una visualización clara, precisa y sencilla del proceso de destilación reactiva a presión constante en términos de la factibilidad de la separación reactiva misma.

Como se ha mencionado anteriormente, es muy importante localizar los diferentes compuestos que intervienen en la mezcla reactiva en un diagrama reactivo de fases, en virtud de que en todo proceso químico, el resultado final debe observarse en términos de la composición de las especies químicas involucradas, no de los *elementos*.

En términos generales, los algoritmos de cálculo que aquí se desarrollan para la simulación del proceso de destilación reactiva en la hidrodesulfuración profunda de los compuestos refractarios presentes en el diesel involucran a las fracciones molares de componentes de la mezcla reactiva, mientras que su transformación a *elementos* se verifica únicamente con el objetivo de visualizar el comportamiento del sistema en un diagrama reactivo de fases ternario; en este sentido, la salida del algoritmo de cálculo elaborado muestra tanto las fracciones molares de componentes, como las fracciones de *elemento* calculadas para cada punto en las curvas residuales reactivas. Debido a que en el procedimiento de transformación de fracciones molares a fracciones de *elementos* libres de disolvente involucra una reducción del espacio composición, de 5 o 6 variables a solamente 3, no es posible realizar directamente una transformación inversa. Como se establece en el Apéndice C, el esquema de cálculo que permitiría obtener los valores de las fracciones molares (libres de disolvente) de cada *componente* presente en la mezcla reactiva en un punto

dado del diagrama reactivo de fases con fracciones de *elemento*, o coordenadas (W_A, W_B, W_C) dadas, involucra la solución de un sistema de 3 ecuaciones con 5 o 6 incógnitas (en términos de las ecuaciones 2.41 y 3.26), por lo que el cálculo de las fracciones molares de los componentes de la mezcla reactiva solamente puede verificarse mediante la suposición de los valores de dos o tres de ellas.

3.6 Cálculo de los mapas de curvas residuales reactivas

Las curvas residuales que se obtienen a partir del estudio de procesos simples de destilación por lotes a evaporación abierta, constituyen una herramienta muy poderosa para representar el comportamiento de fases en un sistema reactivo ya que son capaces, entre otras cosas, de indicar la presencia de azeótropos no reactivos que sobrevivan a las reacciones, de azeótropos reactivos y de fronteras de destilación para procesos de destilación continua a reflujo infinito; proporcionan además el vínculo que existe entre el comportamiento termodinámico intrínseco de la mezcla y sus límites característicos de separación tanto en columnas de destilación continua como por lotes.

En esta sección se desarrollará el algoritmo empleado para el cálculo de curvas residuales reactivas del proceso de destilación reactiva de hidrodesulfuración profunda de los compuestos azufrados dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, tratados de manera individual, a partir de la solución del sistema de ecuaciones algebraico-diferenciales que se obtiene como el modelo del proceso de destilación por lotes, discutido en la Sección 2.3 del presente trabajo y cuya solución permitirá, a su vez, determinar las fracciones de *elementos* con las que serán construidas las curvas residuales reactivas en un espacio bidimensional como el que se ilustra en la Figura 3.3.

El análisis termodinámico de este proceso implica la necesidad de calcular curvas residuales reactivas y no reactivas, cuya evaluación numérica involucra la consideración de equilibrio de fases con y sin reacción química, respectivamente. Por lo tanto, para iniciar el proceso de solución del modelo de destilación reactiva por lotes discutido en el capítulo anterior, se debe definir el valor del parámetro de reacción-separación que indica el tipo de proceso a analizar: destilación simple ($\mathbf{a} = 0$) o destilación reactiva ($\mathbf{a} > 0$).

3.6.1 Curvas residuales no reactivas

La importancia de calcular las curvas residuales no reactivas radica en que sus trayectorias en el diagrama de fases permiten visualizar el efecto combinado que imprimen la solubilidad del hidrógeno y la concentración del compuesto azufrado en el disolvente. La expresión que permite calcular las curvas residuales no reactivas es una simplificación del sistema de ecuaciones 2.40, para $\mathbf{a} = 0$:

$$\frac{dx_i}{d\mathbf{x}} = x_i - y_i$$

Las curvas residuales no reactivas para la mezcla considerada se construyen a partir de la integración de este sistema de ecuaciones para obtener el vector X_k de fracciones molares en fase líquida de los compuestos de la mezcla, en la iteración correspondiente al k -ésimo tiempo “deformado” x_k , con el que se calculan las fracciones de *elementos* correspondientes mediante la ecuación 3.26, como se indica en el ejemplo 3.4.

3.6.2 Curvas residuales reactivas

Las ecuaciones que se emplean en el cálculo de las curvas residuales reactivas son similares a las del caso no reactivo, excepto porque añaden un término de velocidad de reacción en los balances de materia, en este caso se deben emplear expresiones válidas para la cinética de las reacciones químicas. El sistema autónomo de ecuaciones diferenciales para el cálculo del vector X_k que, combinado con las ecuaciones 3.26, permite obtener las curvas residuales reactivas corresponde con el sistema de ecuaciones 2.40

$$\frac{dx_i}{d\tau} = x_i - y_i + a \sum_{j=1}^R \left(\nu_{i,j} - x_i \sum_{k=1}^N \nu_{k,j} \right) \frac{r_j}{r_0} \quad 2.40$$

con el parámetro de reacción-separación adimensional a dado por la ecuación 2.32:

$$a = \frac{r_0 M_{cat}^0}{V_0} \quad 2.32$$

en donde N es el número de componentes que participan en la reacción j , R es el número de reacciones, M_{cat} es la masa del catalizador en kg, V_0 es el flujo de vaporización en $kmol/h$, r_j es la velocidad intrínseca de la reacción j en $kmol/kg\ cat\ h$, r_0 es una velocidad de reacción de referencia, estimada para la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, equivalente a ($1 \times 10^7\ kmol/kg\ cat\ h$) y $\nu_{i,j}$ es el coeficiente estequiométrico del compuesto i en la reacción j . El parámetro de reacción-separación a indica la relación entre la cantidad de catalizador cargado en el recipiente de destilación (es decir, el área superficial reactiva humedecida total) con una velocidad de reacción de referencia y el flujo de vaporización; de hecho, el valor de este parámetro constituye una medición indirecta de un tiempo de residencia de las moléculas en la fase líquida.

3.6.3 Algoritmo de cálculo de las curvas residuales

La solución del sistema de ecuaciones algebraico-diferenciales 2.40 y 2.41 requiere de valores iniciales para las fracciones molares (el vector X_k) en fase líquida de los N componentes del sistema reactivo, en donde el subíndice k se refiere únicamente al número de iteración, y de la presión de operación P .

- 1) Con los valores de X_k y P se determinan la temperatura de ebullición $T_{b,k}$ y las N fracciones molares del vapor en el equilibrio (el vector Y_k) a través del cálculo del punto de burbuja (ecuación 2.38).
- 2) El vector X_k permite a su vez calcular las fracciones de los *elementos* $W_{i,k}$ en fase líquida (ecuación 3.26).
- 3) Con los valores obtenidos de $T_{b,k}$ y el vector X_k dado, se calculan posteriormente las $r_{j,k}$ velocidades de reacción (ecuaciones 2.3 y 2.4; 2.14-2.16 o 2.23 y 2.24) de las R reacciones químicas independientes que se verifican en el proceso y cuyos modelos cinéticos dependen del tipo de compuesto azufrado que se esté empleando.
- 4) Una vez que se dispone de la información requerida, X_k , Y_k (X_k , $T_{b,k}$) y $r_{j,k}$ (X_k , $T_{b,k}$), el sistema de ecuaciones diferenciales (2.40) genera un nuevo valor del vector X_{k+1} , con el que se vuelven a ejecutar todos los cálculos anteriores.
- 5) Este proceso se repite hasta que esencialmente $X_{k+1} = X_k$.
 - 5.1) En caso de obtener una solución trivial, se verifica si:
 - 5.1a) el punto que se ha calculado corresponde con un punto en estado estable para ambas fases mediante una prueba de estabilidad de fases (ecuaciones 3.15) o
 - 5.1b) el punto que se ha calculado corresponde con un punto estable en el límite de estabilidad mediante una prueba el cálculo de Punto Crítico multicomponente (ecuación 3.17).

El criterio de convergencia establecido en el paso 5 del algoritmo planteado conduce con cierta frecuencia, cuando se utilizan ecuaciones de estado cúbicas para el cálculo de equilibrio de fases, a una solución trivial que se puede identificar si el vector de fracciones molares en fase líquida calculado (X_{k+1}) es igual al vector de fracciones molares de su vapor en equilibrio (Y_{k+1}) y ambos vectores no representan a un componente puro o a un azeótropo; excepto cuando el sistema multicomponente en equilibrio líquido-vapor ha alcanzado sus condiciones de volumen, presión y temperatura críticas (T_c , P_c , V_c).

En los casos en que se encuentra una solución trivial se efectúa, por separado, una prueba de estabilidad de fases, mediante la solución de la ecuación 3.15 a las condiciones de temperatura, presión y composición en cada fase. Este cálculo permite determinar si el sistema reactivo bajo las condiciones dadas es inestable para alguna de las fases.

Por otra parte, la prueba de estabilidad referida también indicará si, en dado caso, la solución obtenida está en el límite de estabilidad; condición que implica determinar su correspondencia con

el punto crítico, a través de la solución de la ecuación 3.17 para los vectores calculados X_{k+1} y Y_{k+1} a las condiciones de presión, temperatura y volumen en que ocurre la solución trivial.

3.6.4 Diagrama de flujo para el cálculo de las curvas residuales

La Figura 3.4 muestra el diagrama de flujo empleado para el cálculo de los mapas de curvas residuales reactivas en el proceso de destilación reactiva descrito.

La experiencia adquirida en el cálculo de los mapas de curvas residuales que representan el proceso de destilación reactiva bajo estudio indica que la condición de igualdad en los vectores de las fracciones molares en fases líquida y vapor ocurre cuando las condiciones de operación han llegado al punto crítico; es decir, a un punto estable que está en el límite de estabilidad.

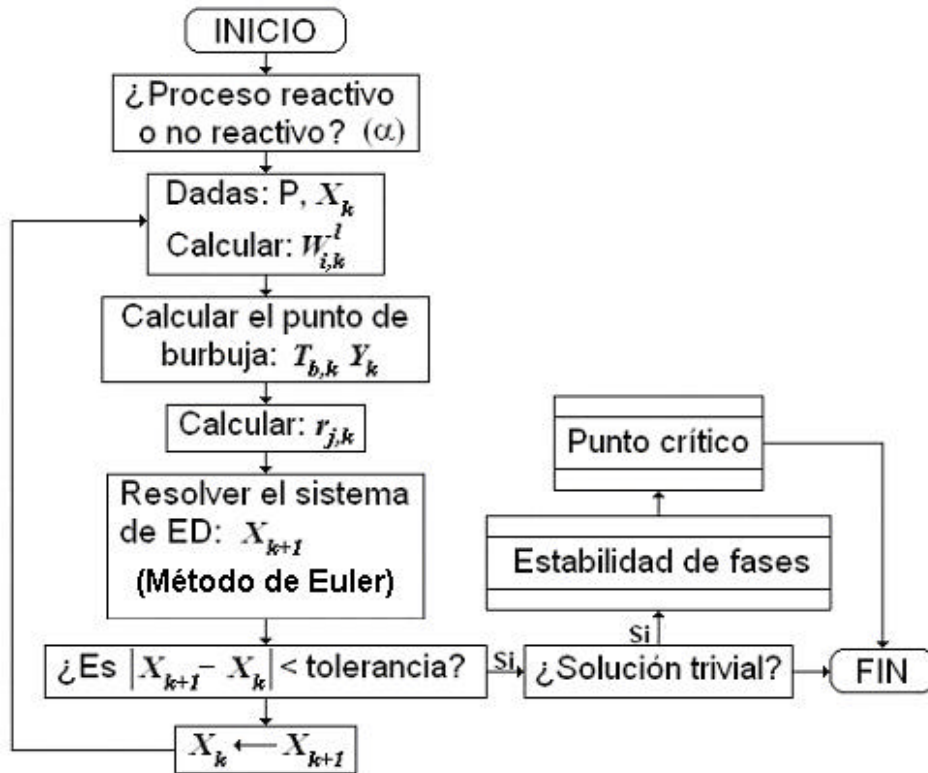


Figura 3.4 Diagrama de flujo para calcular curvas residuales reactivas

Capítulo 4

Resultados y discusión

En el presente capítulo se desarrollan los programas de cómputo para calcular los mapas de curvas residuales, con base en el algoritmo de cálculo establecido en el capítulo anterior (Sección 3.6.3). En estos mapas de curvas residuales se muestran las tendencias de un proceso teórico de destilación reactiva para hidrodesulfuración profunda del diesel por medio del tratamiento de *mezclas modelo* que incluyen los compuestos azufrados más refractarios presentes en el diesel -dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno o 4,6-dimetildibenzotiofeno- hidrógeno, disolvente y los productos correspondientes a las dos rutas de reacción reconocidas de cada compuesto azufrado.

4.1 Consideraciones particulares para el cálculo.

En virtud de que la mezcla de diesel contiene una serie de hidrocarburos cíclicos, alifáticos y aromáticos cuyas longitudes de cadena carbonada van de C_{10} a C_{22} en la que se encuentran disueltos los compuestos azufrados, las *mezclas modelo* que se emplean en la simulación del proceso consideran dos compuestos inertes por separado como disolvente: Tetralina, $C_{10}H_{12}$, (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno) y hexadecano normal, $n-C_{16}H_{34}$. Esta selección se fundamenta en que los dos compuestos mencionados forman parte de la mezcla real del diesel y ambos se emplean de manera recurrente como disolvente en trabajos experimentales sobre cinéticas de hidrodesulfuración reportados en la literatura abierta.

Por otra parte, y como se indica en la introducción de este trabajo (Capítulo 1, Sección 1.3), el proceso de destilación reactiva propuesto se ha concebido como una etapa subsecuente al proceso convencional de hidrodesulfuración, por lo que es posible establecer de manera general que la mezcla que se alimenta al destilador está libre de productos de reacción y contiene un máximo de 500 ppm en peso de compuesto azufrado.

De esta manera podemos asumir que las *mezclas modelo* constituyen mezclas ricas en disolvente, tetralina o hexadecano, lo que hace posible determinar que un intervalo adecuado de presiones de operación para la simulación del proceso no debe exceder 30 atmósferas, debido a que las presiones críticas de los compuestos establecidos como representativos del disolvente son de 34 y 17 atmósferas, respectivamente.

Finalmente, por razones de cálculo y en congruencia con lo reportado por CDTech en la patente U.S. Pat. No. 6,416,659 (2002) la cantidad de hidrógeno alimentada al destilador se establece en proporción de 10 a 1 con respecto a la cantidad de compuesto azufrado presente en la mezcla, de manera que las *mezclas modelo* y sus concentraciones iniciales (libres de productos de reacción) son las siguientes:

Tabla 4.1 Fracciones molares iniciales

<i>Mezcla modelo</i>	$x_{DBT,0}$	$x_{4-MDBT,0}$	$x_{4,6-DMDBT,0}$	$x_{H2,0}$	$x_{Disolvente,0}$
Dibenzotiofeno	0.0005	0.0000	0.0000	0.0050	0.9945
4-metildibenzotiofeno	0.0000	0.0005	0.0000	0.0050	0.9945
4,6-dimetildibenzotiofeno	0.0000	0.0000	0.0005	0.0050	0.9945

Con estas concentraciones iniciales estandarizadas y de acuerdo con los ejemplos 3.2 y 3.3 y la ecuación 3.26, es posible calcular las fracciones de *elemento* y su normalización (considerando $W_{D,0} = 0$) correspondientes a cada sistema reactivo.

Tabla 4.2 Fracciones de elemento iniciales

<i>Mezcla modelo</i>	<i>Fracciones de elemento</i>	<i>Fracciones normalizadas</i>
Dibenzotiofeno	$W_{A,0} = 9.695 \times 10^{-4}$	$W^*_{A,0} = 0.02703$
	$W_{B,0} = 9.695 \times 10^{-4}$	$W^*_{B,0} = 0.02703$
	$W_{C,0} = 3.393 \times 10^{-2}$	$W^*_{C,0} = 0.94594$
	$W_{D,0} = 0.96413$	
4-metildibenzotiofeno	$W_{A,0} = 1.4184 \times 10^{-3}$	$W^*_{A,0} = 0.02381$
	$W_{B,0} = 1.4184 \times 10^{-3}$	$W^*_{B,0} = 0.02381$
	$W_{C,0} = 5.6738 \times 10^{-2}$	$W^*_{C,0} = 0.95238$
	$W_{D,0} = 0.940425$	
4,6-dimetildibenzotiofeno	$W_{A,0} = 9.695 \times 10^{-4}$	$W^*_{A,0} = 0.02703$
	$W_{B,0} = 9.695 \times 10^{-4}$	$W^*_{B,0} = 0.02703$
	$W_{C,0} = 3.393 \times 10^{-2}$	$W^*_{C,0} = 0.94594$
	$W_{D,0} = 0.96413$	

Las fracciones normalizadas de elemento libres de disolvente que aparecen en la tercera columna de la Tabla 4.2 permiten localizar el punto inicial de las curvas residuales en un diagrama de fases reactivo ternario similar al de la Figura 3.3 para cada *mezcla modelo*.

El comportamiento del proceso de destilación por lotes simple y reactiva de las *mezclas modelo* (por ejemplo, dibenzotiofeno-n-hexadecano) será simulado y analizado bajo las siguientes presiones de operación:

Tabla 4.3 Presiones de operación para la simulación del proceso

<i>Mezcla modelo</i>	<i>Disolvente</i>	<i>Presión de operación (atm.)</i>
Dibenzotiofeno	Tetralina	30, 20, 10
	n-hexadecano	10
4-metildibenzotiofeno	Tetralina	30, 10
	n-hexadecano	10
4,6-dimetildibenzotiofeno	Tetralina	30, 10
	n-hexadecano	10

4.2 Curvas residuales no reactivas.

La visualización del comportamiento del proceso no reactivo resulta atractiva debido a que permite contabilizar diversos efectos relacionados con la solubilidad del hidrógeno y el tipo y concentración del compuesto azufrado sobre los diferentes disolventes, así como las modificaciones que presenta cuando se somete a modificaciones en la presión; sin embargo, cuando lo observamos a la luz de un diagrama de fases ternario, su trayectoria no presenta variaciones significativas debido fundamentalmente a que las condiciones iniciales de todos los cálculos son las mismas en términos de las fracciones molares (Tabla 4.1) y bastante similares en términos de las fracciones de elementos, como se establece en la tercera columna de la Tabla 4.2.

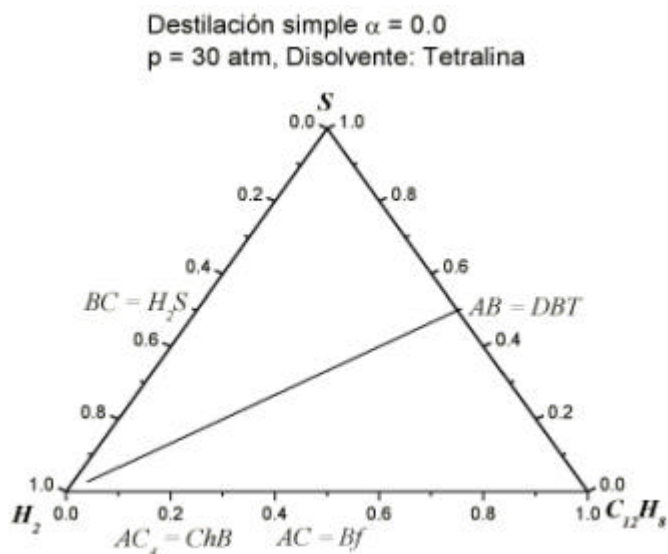


Figura 4.1a. Curva residual no reactiva: mezcla dibenzotiofeno-Tetralina a 30 atm.

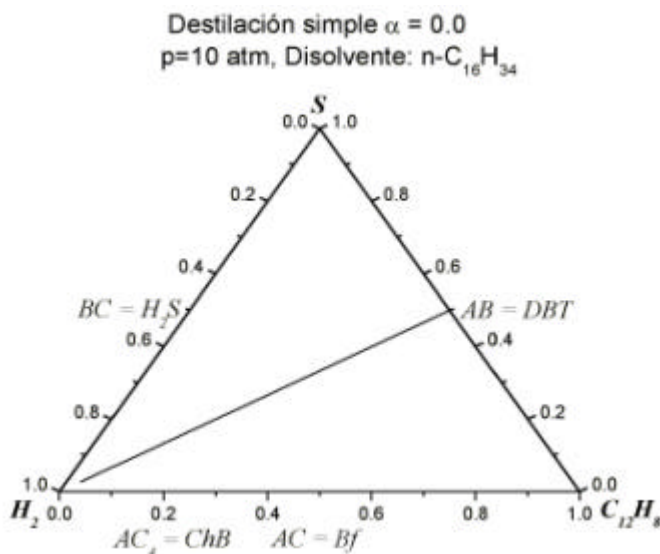


Figura 4.1b. Curva residual no reactiva: mezcla dibenzotiofeno-n hexadecano a 10 atm.

En general, el comportamiento de las curvas residuales no reactivas en el diagrama ternario de fases es único, independientemente de la naturaleza de la *mezcla modelo* y la presión de operación, como se ilustra en las Figuras 4.1 *a* y *b*.

En estas Figuras se puede observar que en ambos casos, la curva residual inicia en el punto inferior izquierdo del diagrama ternario de fases, cuyas coordenadas normalizadas son:

$$(W_{A,0}^*, W_{B,0}^*, W_{C,0}^*) = (0.02703, 0.02703, 0.94054)$$

y termina, de manera razonable, en el punto

$$(W_A^*, W_B^*, W_C^*) = (0.5, 0.5, 0.0)$$

que corresponde con el dibenzotiofeno puro -compuesto con mayor temperatura de ebullición que se encuentra en la mezcla y que está representado por la combinación de elementos **AB**- describiendo de una trayectoria semejante. Es decir, al sobreponer las dos gráficas no se aprecian diferencias significativas en las curvas residuales. Este es un comportamiento esperado, en virtud de que la representación del proceso por *elementos* solamente refleja la variación que sufren las diversas combinaciones estequiométricas de los invariantes que forman los reactivos en la mezcla que se somete a un proceso simulado de separación pura, por lo que no incorpora los efectos de interacción de las moléculas involucradas ni de las diferentes presiones de operación y temperaturas de ebullición de las mezclas; de manera que no resultará sorprendente encontrar que las curvas residuales no reactivas aún para otras *mezclas modelo* describan trayectorias esencialmente similares, como se muestra en el diagrama reactivo de fases para la destilación no reactiva de la *mezcla modelo* 4,6-dimetildibenzotiofeno a 10 atmósferas de presión (Figura 4.2).

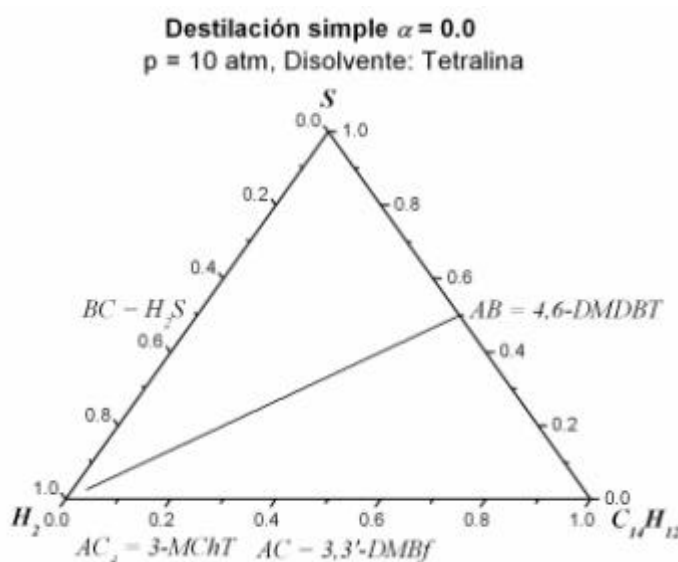


Figura 4.2 Curva residual no reactiva: mezcla 4,6-dimetildibenzotiofeno-Tetralina 10 atm

4.2.1 Diagramas $x,y-T$ para destilación no reactiva de dibenzotiofeno.

En el análisis de los casos no reactivos, resulta más conveniente observar otro tipo de diagramas de fases, como los que se presentan en las Figuras 4.3a, b y c, en donde se muestra la evolución de las fracciones molares de los compuestos más pesados (azufrado y disolvente) en cada una de las fases en equilibrio líquido vapor para el sistema dibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina.

En el caso de destilación no reactiva se espera que, independientemente de la presión de operación, la concentración del compuesto más pesado (dibenzotiofeno) aumente con la temperatura, mientras que la concentración del compuesto más ligero (hidrógeno) disminuya hasta desaparecer dado que el proceso es de evaporación abierta. Estas expectativas se pueden comprobar mediante la observación de los diagramas $x,y-T$, en los que también se puede verificar el efecto que imprime la presión de operación al comportamiento del sistema no reactivo, que se reflejan en disminución de temperatura, incremento de solubilidad de hidrógeno en la fase líquida y en la separación de los compuestos más pesados que conforman el sistema.

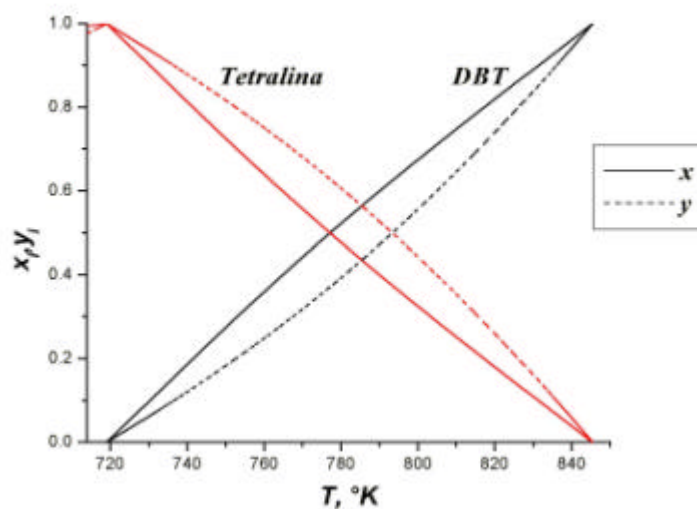


Figura 4.3a Sistema no reactivo dibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina a presión de 30 atm.

En las Figuras 4.3 a, b y c, el sistema muestra dos zonas de equilibrio de fases (esencialmente binarios) perfectamente definidas: la primera zona se localiza en los intervalos de temperatura 714.04-719.19 K para el proceso de destilación no reactiva a 30 atmósferas de presión, 670.10-680.91 K para 20 atmósferas y 592.19-623.83 K para 10 atmósferas, que corresponden con el equilibrio líquido vapor hidrógeno/disolvente, en virtud de que la concentración de dibenzotiofeno en esa sección es muy pequeña, mientras que la segunda zona se encuentra en los intervalos de temperatura 719.19-845.34 K, 680.91-805.36 K y 623.83-745.09 K para destilación no reactiva a 30, 20 y 10 atmósferas de presión, respectivamente, y que corresponde al equilibrio líquido vapor entre el

disolvente y el dibenzotiofeno dado que en esos intervalos de temperatura el hidrógeno ha sido evaporado completamente.

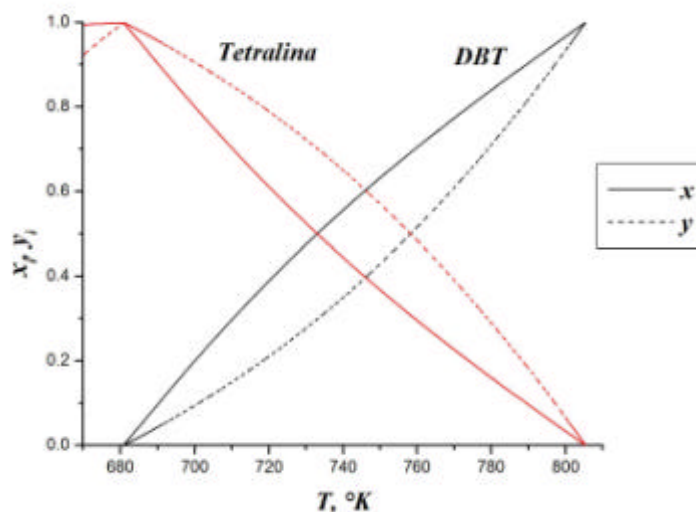


Figura 4.3b Sistema no reactivo dibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina a presión de 20 atm.

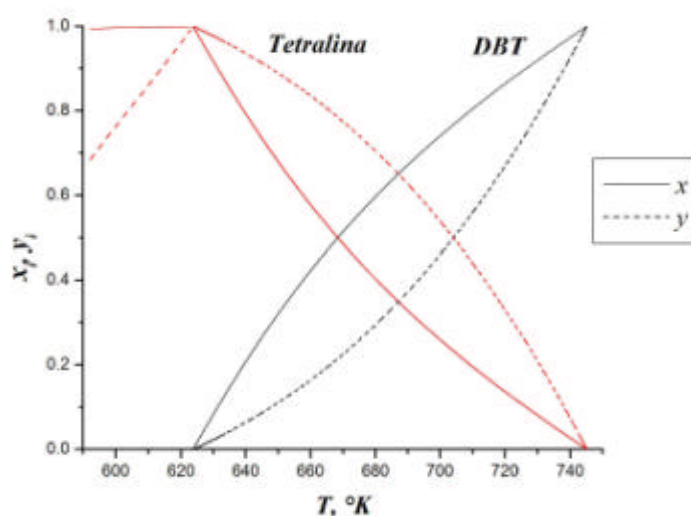


Figura 4.3c Sistema no reactivo dibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina a presión de 10 atm.

Es muy importante remarcar que la primera zona del proceso de destilación no reactiva simulado es la más importante para los objetivos que se persiguen en el proceso reactivo, dado que es ahí en donde el hidrógeno se encuentra solubilizado en la fase líquida. Adicionalmente, y como se puede observar en los diagramas de fases, el intervalo de temperatura correspondiente a la primera zona de equilibrio se amplía cuando la presión disminuye, así como las concentraciones (fracciones molares) de las fases líquida y vapor en equilibrio.

4.2.2 Diagramas $x,y-T$ para destilación no reactiva de 4-metildibenzotiofeno.

Las Figuras 4.4 *a* y *b* muestran las fracciones molares en las fases líquida y vapor en equilibrio para el 4-metildibenzotiofeno y el disolvente en el sistema 4-metildibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina a diferentes presiones de operación:

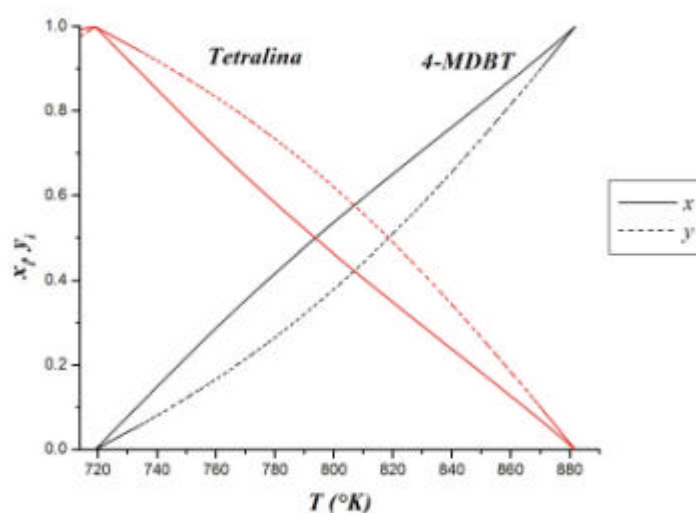


Figura 4.4a Sistema no reactivo 4-metildibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina a 30 atm.

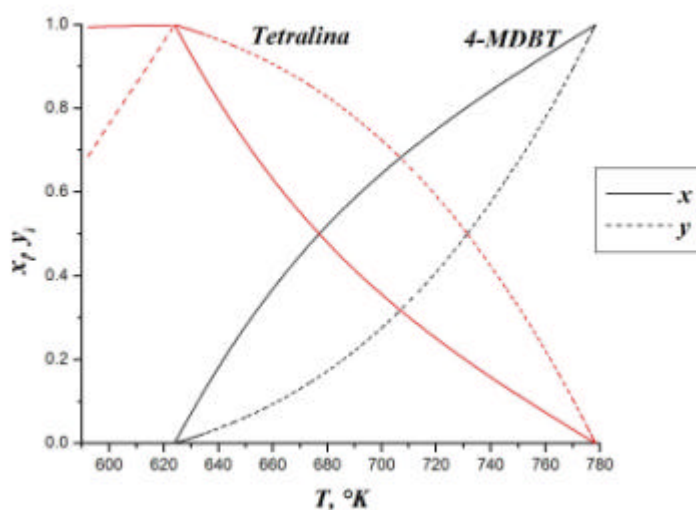


Figura 4.4b Sistema no reactivo 4-metildibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina a 10 atm.

De manera similar al caso del dibenzotiofeno, en el proceso de destilación no reactiva de la mezcla con 4-metildibenzotiofeno cuyas condiciones iniciales corresponden con las de la

Tabla 4.1, describe trayectorias que de manera invariable tienden al compuesto azufrado como componente único y a la disminución (hasta su desaparición) del hidrógeno y el disolvente; asimismo la presión de operación modifica el comportamiento general del sistema no reactivo en forma significativa.

Las Figuras 4.4a, y b muestran también la formación de dos zonas definidas de equilibrio de fases (binarios) en los siguientes intervalos de temperatura: 714.05-719.38 K y 719.38-881.71 K para el proceso a 30 atmósferas de presión y 592.19-623.84 K y 623.84-778.38 K para 10 atmósferas.

4.2.3 Diagramas $x,y-T$ para destilación no reactiva de 4,6-dimetildibenzotiofeno.

El caso de la destilación no reactiva de la mezcla 4,6-dimetildibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina ofrece un comportamiento muy particular cuando se simula a una presión de operación de 30 atmósferas. A esta presión se encuentra un punto crítico en la mezcla binaria presente (4,6-dimetildibenzotiofeno-Tetralina), que corresponde con las fracciones molares en fase líquida y vapor $x_{4,6-DMDBT} = y_{4,6-DMDBT} = 0.979$ y $x_{Tetralina} = y_{Tetralina} = 0.021$ y temperatura de 914.225 K, como se puede observar en la Figura 4.5a, y cuya existencia fue verificada por medio del cálculo de puntos críticos que se describe en la Sección 3.4 de este trabajo y que se registran en la Tabla 4.4.

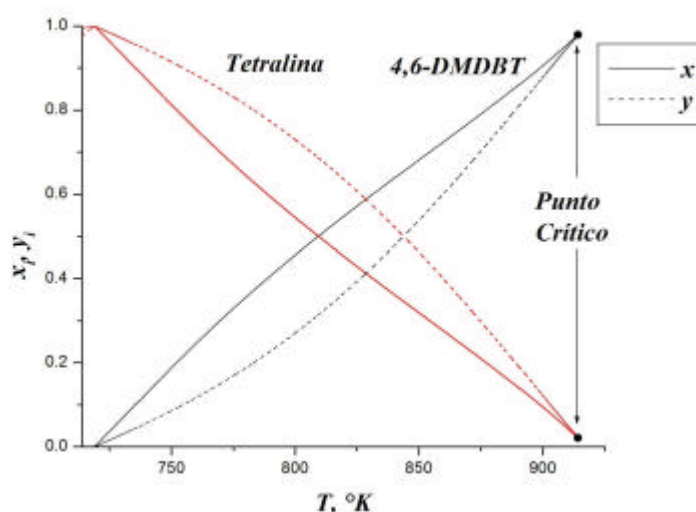


Figura 4.5a Sistema no reactivo 4,6-dimetildibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina a 30 atm.

El diagrama de equilibrio de fases en la Figura 4.5b muestra que la disminución en la presión de operación, de 30 a 10 atmósferas, permite al mismo sistema 4,6-dimetildibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina alejarse notoriamente de la zona crítica y desarrollar completamente el proceso de separación. Por otra parte, en las Figuras correspondientes, es posible observar que el proceso de destilación no reactiva de esta mezcla modelo presenta un comportamiento similar al de las otras dos mezclas previamente revisadas, dado que los diagramas $x,y-T$ observan una clara separación en dos zonas de

equilibrio (binario): la primera zona de equilibrio hidrógeno/disolvente en los intervalos de temperatura 714.06-719.48 K para presión de 30 atmósferas y 592.19-623.84 K para 10 atmósferas; mientras que para la segunda zona de equilibrio 4,6-dimetildibenzotiofeno/Tetralina la temperatura se encuentra en los intervalos 719.48-914.22 K y 623.84-811.43 K, respectivamente.

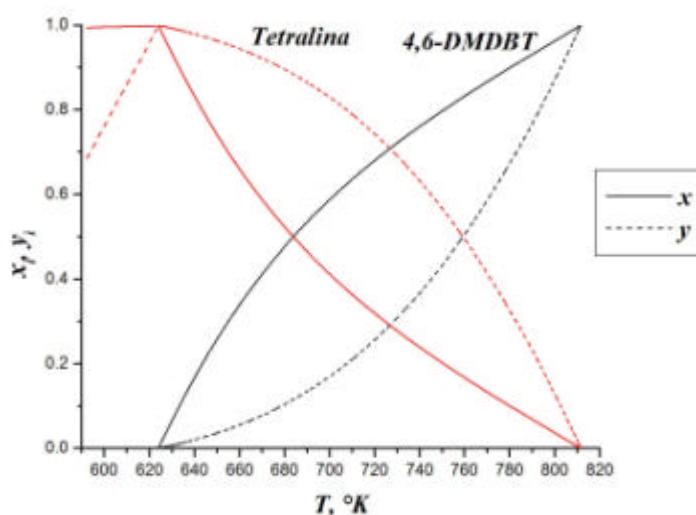


Figura 4.5b Sistema no reactivo 4,6-dimetildibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina a 10 atm.

4.3 Curvas residuales reactivas.

Como se estableció en la discusión anterior, el efecto más importante que imprime la presión de operación en el comportamiento del proceso no reactivo se refiere a la solubilidad del hidrógeno en las diferentes *mezclas modelo*, disminuyendo la temperatura de equilibrio líquido vapor y ampliando, al mismo tiempo, el intervalo de temperaturas en las que la mezcla reactiva contiene hidrógeno en fase líquida. Su importancia radica en la necesidad de disponer de hidrógeno solubilizado en la fase reactiva en el mayor intervalo de temperaturas posible para llevar a cabo la reacción química y a la menor temperatura de equilibrio posible para reducir las pérdidas de producto generadas por la vaporización de la mezcla y, posiblemente, un excesivo fraccionamiento de los hidrocarburos que constituyen la mezcla del diesel.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante la simulación del proceso de destilación reactiva por lotes de las mezclas modelo a diferentes presiones de operación como se establece en la Tabla 4.3 y, en algunos casos, el cálculo de las dos rutas de reacción de manera independiente.

El análisis de estos sistemas reactivos en diagramas ternarios de fases apoyado con sus respectivos diagramas $x,y-T$ en la zona reactiva permitirá determinar de manera objetiva la factibilidad de este proceso en la hidrodesulfuración profunda del diesel.

4.3.1 Curvas residuales reactivas para hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Los mapas de curvas residuales correspondientes a la simulación del proceso de destilación reactiva por lotes para hidrodesulfuración de la *mezcla modelo* dibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina fueron desarrollados en dos vertientes: considerando las contribuciones individuales de las rutas de reacción aceptadas (hidrogenólisis e hidrogenación) y considerando su combinación. La simulación del proceso reactivo se verificó modificando las presiones de operación (de acuerdo con la sugerencia a este respecto observada en la sección 4.1) y el parámetro de reacción-separación α , desde valores mínimos que permiten observar la contribución del efecto de la reacción química, comparada con el proceso no reactivo, hasta valores límite por encima de los cuales la solución del sistema de ecuaciones algebraico-diferenciales empieza a producir valores negativos para las fracciones molares de los reactivos.

Las Figuras 4.6a, y b muestran las curvas residuales correspondientes a las reacciones individuales de hidrogenólisis e hidrogenación y la combinación de ambas, del dibenzotiofeno con hidrógeno en una disolución rica en Tetralina a 30 atmósferas de presión y con valores del parámetro de reacción-separación de 0.05, 0.1, 0.5 y 2.0. Las curvas residuales calculadas para estos valores de α se grafican en un diagrama ternario por *elementos* en conjunto con la curva obtenida para el proceso no reactivo a la misma presión de operación y con el objetivo de observar de manera puntual el efecto que imprimen las reacciones químicas con respecto al comportamiento del proceso de destilación simple y cuáles los efectos que implica la presencia de los productos de la reacción en la composición de la fase líquida del destilador.

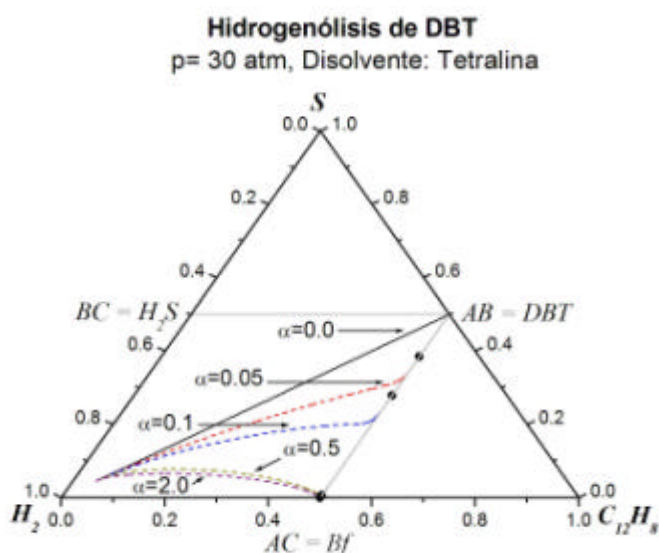


Figura 4.6a Hidrogenólisis de dibenzotiofeno a presión de 30 atm.

Estas Figuras describen el comportamiento individual de un sistema reactivo teórico que responde de manera independiente a las reacciones de hidrogenólisis (Figura 4.6a) e hidrogenación (Figura 4.6b) verificadas a condiciones similares de presión y para los

mismos valores del factor de reacción-separación (α). Las líneas punteadas describen el comportamiento de la fase líquida en la zona reactiva, mientras que las líneas continuas reflejan los cambios que ocurren en la fase líquida durante el proceso de destilación simple que se presenta cuando el hidrógeno se ha retirado completamente; los puntos gruesos indican los límites entre las zonas reactivas y las no reactivas de cada uno de los procesos simulados. Una primera observación de estos diagramas de fases reactivos indica la modificación de las zonas reactivas correspondientes a cada reacción individual, lo que es de esperarse en virtud de que los diferentes productos orgánicos de las reacciones individuales conducen a diferentes combinaciones de *elementos*, y su localización en el diagrama de fases reactivo se verifica de la manera descrita en la sección 3.4.5.

Una observación más detenida del diagrama reactivo mostrado en la Figura 4.6a muestra que cuando el sistema se limita únicamente a la reacción de hidrogenólisis, las curvas residuales que se desvían del comportamiento del sistema no reactivo ($\alpha = 0.0$) tienden hacia el punto representativo del producto orgánico de la hidrogenólisis, el bifenilo (*elemento AC*); esta tendencia se acentúa en la misma proporción en que el factor α (entendido como una medida de la cantidad de catalizador presente) se incrementa de tal manera que, para los valores más altos del parámetro de reacción-separación ($\alpha = 0.5$ y $\alpha = 2.0$) registrados, las correspondientes curvas residuales reactivas se desplazan desde el punto inicial estandarizado (Tabla 4.2) hasta el punto **AC** cuyas coordenadas se registran en la Tabla 3.4. El proceso posterior, consistente en la destilación simple de la mezcla dibenzotiofeno-Bifenilo-Tetralina, se describe en el diagrama reactivo mediante las líneas continuas que, independientemente del valor del factor de reacción-separación, se desplazan sobre la frontera reactiva hacia el punto **AB** representativo del dibenzotiofeno puro.

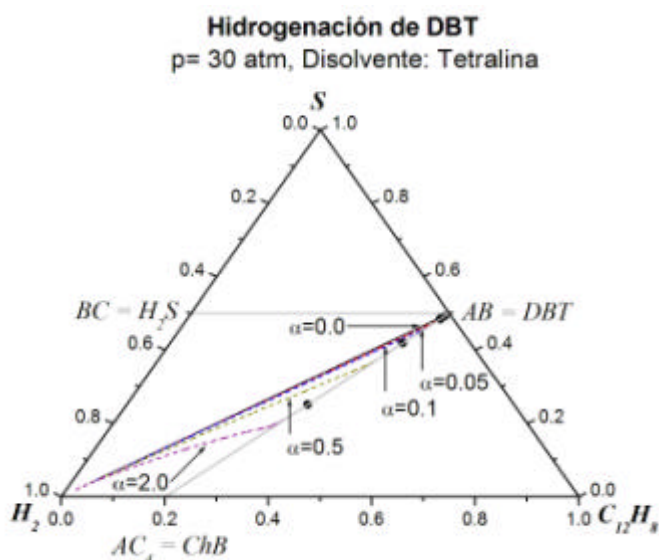


Figura 4.6b Hidrogenación de dibenzotiofeno a presión de 30 atm.

Por otra parte, comparadas con la reacción individual de hidrogenólisis, las curvas residuales graficadas en el diagrama reactivo que representa la reacción individual teórica de hidrogenación (Figura 4.6b) muestran una tendencia menos pronunciada hacia el punto

representativo del producto de la hidrogenación, el ciclohexilbenceno que corresponde a la combinación de *elementos* **AC**₄, aún para los valores más altos del parámetro de reacción-separación; dicho en otras palabras, la formación de ciclohexilbenceno es significativamente menor comparada con la formación de bifenilo en las mismas condiciones de reacción. De esta manera, en caso de requerirse una cantidad mayor del producto de hidrogenación debe verificarse un sensible incremento del factor *a*. Esta observación es muy importante y resulta consistente con las conclusiones del trabajo experimental de Broderick y Gates (1981), en donde se afirma que en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno la ruta de reacción más favorecida es la hidrogenólisis cuando se utiliza catalizador CoMo/Al₂O₃.

En la Figura 4.7 se muestra un diagrama de fases reactivo que representa el efecto combinado de las reacciones simultáneas de hidrogenólisis e hidrogenación sobre la *mezcla modelo* dibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina. En este diagrama las curvas residuales reactivas presentan una trayectoria muy parecida a las de la Figura 4.6a, que corresponde con la reacción individual de hidrogenólisis, es decir, se desplazan hacia un punto en la base del diagrama reactivo más cercano al punto **AC** que al punto **AC**₄. Este es un comportamiento esperado en función de que la producción de ciclohexilbenceno en el sistema reactivo a las condiciones establecidas es significativamente menor que la producción de bifenilo (Figuras 4.6a y b). Es importante observar que, a pesar de que la verificación simultánea de las dos reacciones puede incrementar la formación de ácido sulfhídrico, la reacción de hidrogenólisis predomina con respecto a la hidrogenación en virtud de que la condición de equilibrio de fases disminuye la presencia de este producto en la fase líquida.

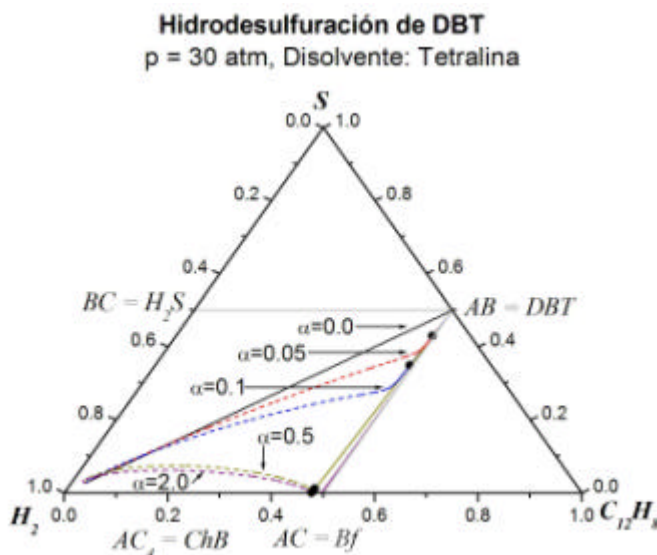


Figura 4.7 Hidrogenólisis-Hidrogenación de dibenzotiofeno a presión de 30 atm.

A diferencia del comportamiento mostrado en la Figura 4.6a, las líneas continuas en el diagrama reactivo de la Figura 4.7 que corresponden con la zona de destilación no reactiva del sistema dibenzotiofeno-bifenilo-ciclohexilbenceno-Tetralina, no se desplazan por encima de la frontera reactiva **AB-AC** (cuyos puntos representan en realidad mezclas

dibenzotiofeno-bifenilo-Tetralina) debido a la presencia –aunque significativamente menor– del producto de la hidrogenación ciclohexilbenceno; sin embargo y al igual que en los casos de reacciones individuales, tienden irreversiblemente hacia el componente puro dibenzotiofeno (*elemento AB*).

Con el objetivo de determinar el efecto de la presión, se calcularon las curvas residuales reactivas correspondientes a las reacciones simultáneas hidrogenólisis e hidrogenación del dibenzotiofeno con hidrógeno en una disolución rica en Tetralina a 20 y 10 atmósferas de presión. En estos casos los valores del parámetro de reacción-separación α fueron 0.05, 0.1, 0.5 y 5.0 para presión de operación de 20 atm. y 5.0, 10.0, 50.0 y 100.0 para 10 atm. El incremento en los valores del parámetro α se debe a que la disminución en la presión de operación repercute en un descenso en el intervalo de temperaturas de ebullición, lo que modifica tanto la rapidez de reacción como la de adsorción, asimismo, una menor temperatura favorece una mayor solubilidad del ácido sulfhídrico en la mezcla reactiva.

Los diagramas reactivos de fases ternarios para la simulación de los procesos de destilación reactiva por lotes de la *mezcla modelo* dibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina a presiones de operación de 20 y 10 atmósferas que involucran a las dos rutas de reacción simultáneas de hidrogenólisis e hidrogenación se presentan en las Figuras 4.8 y 4.9, respectivamente.

En estos diagramas se puede observar que la disminución en la presión de operación ejerce un efecto aparentemente inhibitorio de las reacciones químicas que ocurren en el proceso de destilación reactiva, es decir, la comparación de las curvas residuales en estos diagramas (a 20 y 10 atmósferas) con las calculadas a presión de 30 atmósferas (Figura 4.7) indica que los valores de los factores de reacción-separación, es decir, las cantidades de catalizador presente en el destilador, deben incrementarse para que las curvas residuales describan trayectorias que conduzcan a concentraciones adecuadas de los productos de reacción.

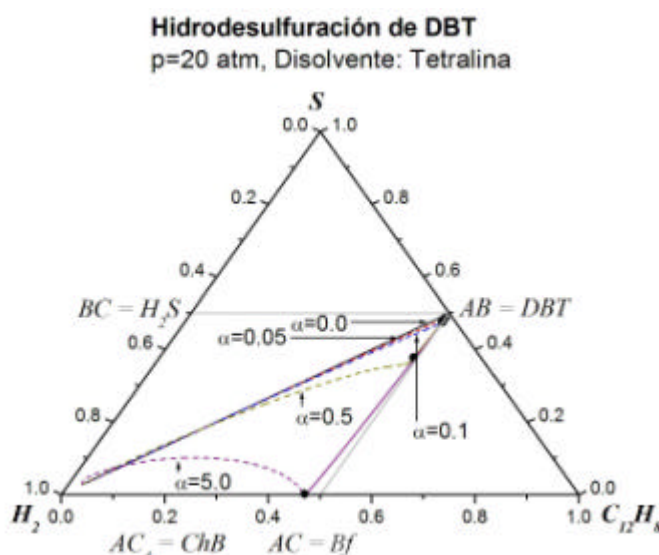


Figura 4.8 Hidrogenólisis-Hidrogenación de dibenzotiofeno a presión de 20 atm.

En la Figura 4.8, que representa el diagrama reactivo de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno a 20 atmósferas de presión, las curvas residuales reactivas se calcularon para valores de α muy próximos a los empleados en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno a 30 atmósferas; sin embargo, las desviaciones que presentan con respecto a la curva de destilación simple son apreciablemente menores de tal manera que para reproducir un comportamiento en la fase líquida similar al de $\alpha = 2.0$ en el proceso a 30 atmósferas requiere de un valor mayor ($\alpha = 5.0$) cuando el proceso se verifica a presión de 20 atmósferas.

El efecto inhibitorio provocado por la disminución en la presión de operación es más notorio cuando observamos el diagrama reactivo del proceso de destilación reactiva por lotes a 10 atmósferas de presión, Figura 4.9.

Por otra parte, en la Figura 4.9 se puede observar de manera más evidente el carácter inhibitorio que produce la disminución de la presión de operación sobre el proceso reactivo. Los valores del parámetro de reacción-separación requeridos para calcular las curvas residuales del proceso a 10 atmósferas son significativamente mayores con respecto a los anteriores (a 30 y 20 atmósferas de presión); lo que admite una traducción única: la cantidad de catalizador necesaria para llevar a cabo el citado proceso de destilación reactiva a 10 atmósferas se debe incrementar hasta en dos órdenes de magnitud con respecto a la cantidad requerida por el mismo proceso a 30 y 20 atmósferas.

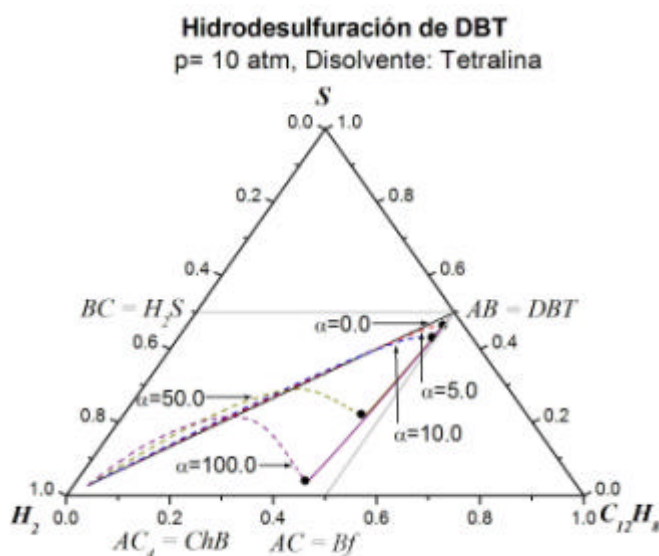


Figura 4.9 Hidrogenólisis-Hidrogenación de dibenzotiofeno a presión de 10 atm.

El mismo diagrama reactivo de la Figura 4.9 permite visualizar de alguna manera la naturaleza de este efecto inhibitorio. La trayectoria que presentan las curvas residuales en el diagrama reactivo a 10 atmósferas de presión, independientemente del valor del parámetro de reacción-separación y a diferencia de las curvas residuales calculadas a mayor presión, tienden en principio hacia el punto correspondiente al ácido sulfhídrico (combinación de

elementos **BC**) lo que implica una mayor presencia en la fase líquida del producto inhibitor de la reacción de hidrogenólisis. Es evidente que la disminución en la presión de operación conduce a una menor temperatura de equilibrio líquido vapor (Sección 4.2.1) lo que, si bien favorece la solubilidad del hidrógeno en la fase reactiva, afecta el comportamiento de las reacciones de hidrosulfuración en virtud de que el ácido sulfhídrico también es más soluble en la fase líquida y que la reactividad –medida como el valor de los parámetros de velocidad de reacción específica- es significativamente menor. En otras palabras, dado que la reacción predominante en la hidrosulfuración del dibenzotiofeno es la hidrogenólisis, la que a su vez es inhibida por el ácido sulfhídrico, la presencia de una mayor concentración de este producto en la fase reactiva, aunado a la menor temperatura que disminuye la reactividad, se requiere de una mayor cantidad de catalizador para llevar a cabo las reacciones hasta niveles satisfactorios que permitan obtener hidrosulfuración profunda del dibenzotiofeno.

Como se estableció en las consideraciones particulares (Sección 4.1), otro disolvente representativo de la mezcla de hidrocarburos que constituyen el diesel y que se emplea en una serie de trabajos experimentales reportados es el hexadecano normal ($n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$); por lo que resulta importante llevar a cabo la simulación del proceso empleando este compuesto como disolvente en las mezclas representativas del diesel.

La Figura 4.10 muestra las curvas residuales reactivas que describe el sistema bajo estudio cuando se emplea n -hexadecano como disolvente a 10 atmósferas de presión para valores del factor α de 0.5, 1.0 y 10.0.

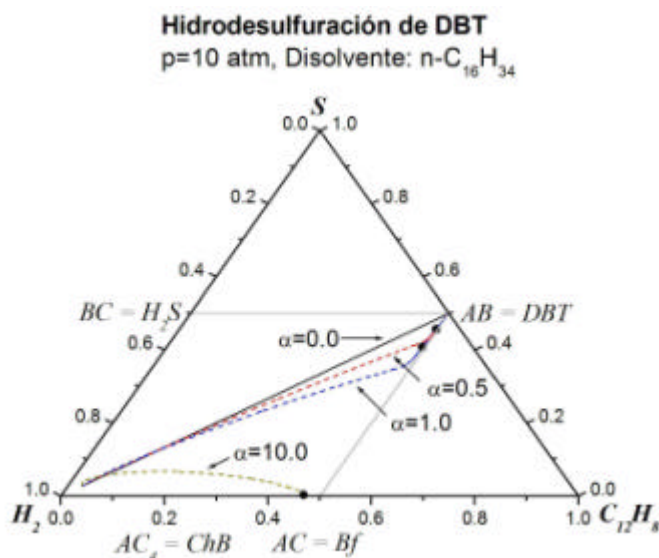


Figura 4.10 Hidrogenólisis-Hidrogenación de dibenzotiofeno a presión de 10 atm.

En este diagrama reactivo de fases el proceso de hidrosulfuración de dibenzotiofeno presenta un comportamiento sustancialmente diferente con respecto al proceso que se verifica a la misma presión de operación y emplea Tetralina como disolvente (ilustrado en la Figura 4.9), lo que hace evidente el efecto que el disolvente imprime sobre la reactividad

del sistema, en donde los valores del parámetro de reacción-separación empleados son menores en un orden de magnitud.

Nuevamente, este comportamiento puede explicarse en gran parte debido a la significativa diferencia en el intervalo de temperatura de equilibrio líquido vapor a presión de 10 atmósferas que existen en las zonas reactivas de ambos sistemas; mientras que para el sistema que contiene Tetralina como disolvente la temperatura está entre 592.2 K y 623.8 K, en el sistema cuyo disolvente es el hexadecano normal se encuentra entre 696.7 K y 702.5 K. La alta temperatura de ebullición del sistema dibenzotiofeno-hidrógeno-n-hexadecano incide decisivamente en la disminución de la solubilidad del ácido sulfhídrico producido (lo que también se puede observar en el diagrama reactivo de la Figura 4.10) minimizando el efecto inhibitorio que este producto de reacción ejerce sobre la hidrogenólisis del dibenzotiofeno e incrementando de la reactividad del sistema.

4.3.2 *Curvas residuales reactivas para hidrodesulfuración de 4-metildibenzotiofeno.*

Las curvas residuales correspondientes al proceso de destilación reactiva por lotes para hidrodesulfuración de la *mezcla modelo* 4-metildibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina fueron calculadas, como en el caso del dibenzotiofeno, para contribuciones individuales de las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación, así como para su acción simultánea. Cada simulación se llevó a cabo para diferentes valores del parámetro α con presiones de operación de 30 y 10 atm. y las curvas residuales obtenidas se presentan en los diagramas reactivos de fases ternarios, Figuras 4.11a y b respectivamente, en conjunto con la curva obtenida para el proceso no reactivo a la misma presión de operación.

De la misma manera que en la Sección 4.3.1, las líneas punteadas en los diagramas 4.11a y b describen el comportamiento de la fase líquida en la zona reactiva, las líneas continuas reflejan el proceso posterior de destilación simple que se verifica en ausencia de hidrógeno y los puntos gruesos indican el límite de la zona reactiva. Asimismo, las fronteras reactivas correspondientes a cada reacción teórica individual, se modifican de acuerdo con la ubicación de los productos orgánicos de reacción esperados 3-metilbifenilo (**AC**) para hidrogenólisis y 3-metilciclohexilbenceno y ciclohexiltolueno (**AC₄**) para hidrogenación en el diagrama reactivo por *elementos*.

La Figura 4.11a muestra el comportamiento del proceso de destilación reactiva para la reacción de hidrogenólisis de la mezcla inicial 4-metildibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina a 30 atmósferas con valores del parámetro de reacción-separación de 1.0, 5.0, 10.0 y 50.0, valores que son mayores en un orden de magnitud respecto a los que se emplean para la simulación del proceso de hidrogenólisis de dibenzotiofeno a la misma presión de operación, lo que indica –de acuerdo con las características del proceso reportadas por los diversos trabajos experimentales que aparecen en la literatura- que el 4-metildibenzotiofeno presenta una menor reactividad con respecto al dibenzotiofeno.

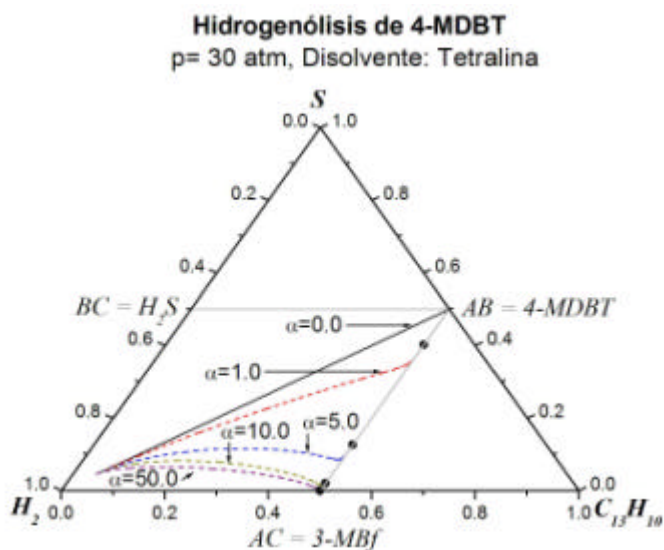


Figura 4.11a Hidrogenólisis de 4-metildibenzotiofeno a presión de 30 atm.

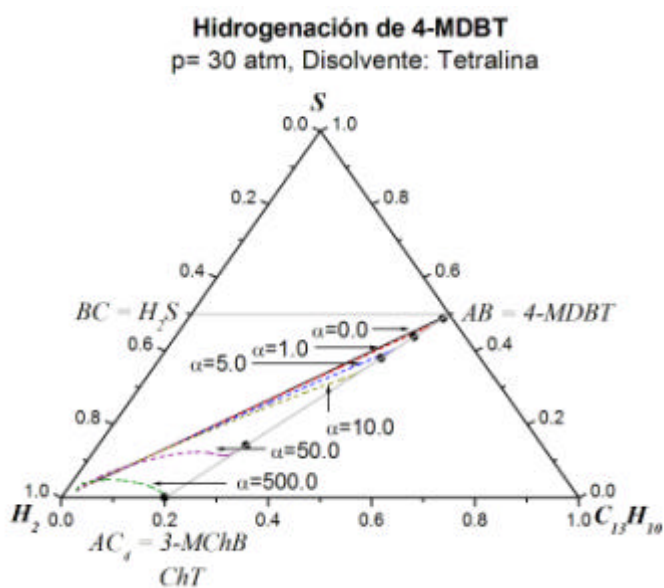


Figura 4.11b Hidrogenación de 4-metildibenzotiofeno a presión de 30 atm.

Por otra parte, en el diagrama reactivo que representa la reacción de hidrogenación del 4 metildibenzotiofeno a la misma presión de operación (Figura 4.11b) se observa que, a diferencia del proceso de hidrogenación del dibenzotiofeno, las curvas reactivas calculadas presentan desviaciones ligeramente mayores con respecto a la curva de destilación no reactiva hacia el punto que representa al producto de la reacción de hidrogenación; comportamiento que indica una mayor actividad de hidrogenación del 4-metildibenzotiofeno en comparación con el dibenzotiofeno, sin embargo el valor límite del parámetro de reacción-separación para la verificación de esta reacción individual sigue

siendo mayor hasta en un orden de magnitud que en el caso de la reacción de hidrogenólisis.

El análisis anterior se puede confirmar mediante el cálculo de las curvas residuales correspondientes a la simulación del proceso de destilación reactiva del 4-metildibenzotiofeno que involucra las dos rutas de reacción, hidrogenólisis e hidrogenación, las cuales se representan en la Figura 4.12. Este diagrama reactivo muestra que las curvas residuales en la zona reactiva para los valores de α de 5.0, 10.0 y 50.0 se desplazan en una dirección ligeramente modificada con respecto a las correspondientes en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (Figura 4.7), influidas sin duda por una mayor cantidad de producto de hidrogenación (*elemento AC₄*) en la mezcla reactiva. El intervalo de temperaturas registrado en la zona reactiva de este proceso es 714.05-719.14 K (ver Figura 4.4a).

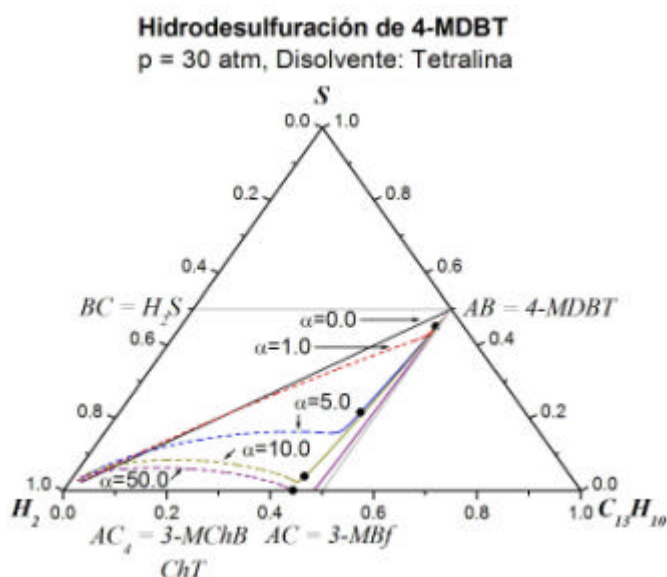


Figura 4.12 Hidrogenólisis-Hidrogenación de 4-metildibenzotiofeno a presión de 30 atm.

El proceso de destilación reactiva para la hidrodesulfuración del 4-metildibenzotiofeno muestra el mismo efecto que sobre la temperatura provoca la disminución en la presión de operación de 30 a 10 atmósferas, en este caso (ver Figura 4.4b) el intervalo se modifica de 592.19 a 623.78 K; sin embargo su repercusión sobre la reactividad resulta significativamente menor que el correspondiente a la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

En la Figura 4.13 se muestra el comportamiento del proceso a 10 atmósferas de presión en donde se observa que, si bien, las curvas residuales presentan desviaciones menores de la curva de destilación no reactiva con respecto a sus equivalentes en el caso del dibenzotiofeno e indican una mayor presencia de ácido sulfhídrico solubilizado en la mezcla reactiva, no requiere un significativo incremento en la cantidad de catalizador (los valores de α a 10 atmósferas de presión mantienen el mismo orden de magnitud que en el proceso a 30 atmósferas de presión) para llevar a cabo la hidrodesulfuración del 4-

metildibenzotiofeno, hasta un cierto límite. Una razón muy probable para que los valores del parámetro de reacción-separación no sean mayores para el proceso con menor presión consiste en la mayor actividad de la reacción de hidrogenación que posee el 4-metildibenzotiofeno, reacción que, de acuerdo con el trabajo experimental que sustenta el modelo cinético empleado en este trabajo, no presenta efecto inhibitorio debido a la presencia del ácido sulfhídrico (Vanrysselberghe y col., 1998).

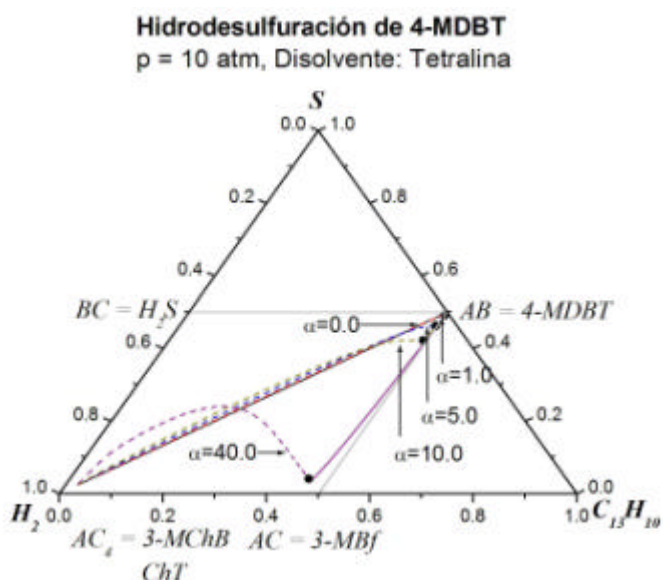


Figura 4.13 Hidrogenólisis-Hidrogenación de 4-metildibenzotiofeno a presión de 10 atm.

Por otra parte, la Figura 4.14 muestra el comportamiento que describe el proceso de destilación reactiva para hidrodesulfuración del 4-metildibenzotiofeno empleando hexadecano normal como disolvente.

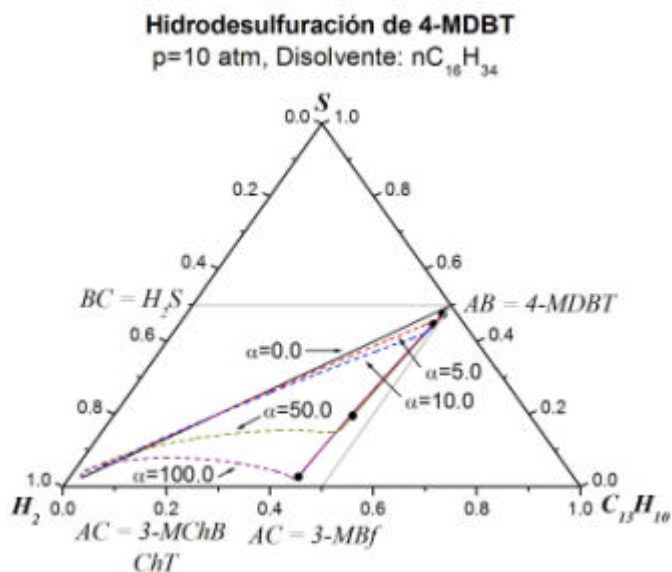


Figura 4.14 Hidrogenólisis-Hidrogenación de 4-metildibenzotiofeno a presión de 10 atm.

Este diagrama reactivo de fases representa el cálculo del comportamiento de la fase reactiva del sistema bajo estudio cuando se emplea n-hexadecano como disolvente a 10 atmósferas de presión para valores del factor α de 5.0, 10.0, 50.0 y 100.0 en donde el proceso de hidrosulfuración de 4-metildibenzotiofeno presenta tendencias significativamente diferentes comparadas con el proceso que se verifica a la misma presión de operación y emplea Tetralina como disolvente (Figura 4.13), que remarcan el efecto del disolvente en la reactividad, en virtud de que los valores de α se incrementan aproximadamente en un orden de magnitud.

Este comportamiento refleja el efecto del disolvente hexadecano normal en la temperatura de equilibrio líquido vapor de la mezcla presente en la zona reactiva, que en este caso se encuentra en el intervalo 696.7-702.5 K, lo que favorece a la reacción de hidrogenólisis, comparado con el intervalo de temperatura 592.19-623.78 K calculado para el sistema que contiene Tetralina como disolvente. Nuevamente, como en el caso del dibenzotiofeno, la alta temperatura de ebullición del sistema 4-metildibenzotiofeno-hidrógeno-n-hexadecano disminuye sensiblemente la solubilidad del ácido sulfhídrico producido pero, al mismo tiempo disminuye la solubilidad del hidrógeno presente en la mezcla en la fase reactiva, lo cual aunado a la menor reactividad del 4-metildibenzotiofeno con respecto a la del dibenzotiofeno extensamente documentada, requiere necesariamente de un incremento en la carga del catalizador con el propósito de obtener conversiones aceptables del compuesto azufrado 4-metildibenzotiofeno.

4.3.3 Curvas residuales reactivas para hidrosulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno.

El caso del proceso de destilación reactiva para hidrosulfuración profunda de 4,6-dimetildibenzotiofeno presenta características notoriamente diferentes con respecto al de dibenzotiofeno y 4-metildibenzotiofeno.

En principio, como ya fue analizado en la Sección 4.2.3 para el caso no reactivo (ver Figura 4.5a), en esta sección se verá que la mezcla reactiva 4,6-dimetildibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina alcanza también su punto crítico cuando se somete a un proceso de destilación reactiva por lotes para hidrosulfuración profunda a 30 atmósferas de presión.

Las Figuras 4.15a y b muestran el comportamiento del proceso de destilación reactiva para las reacciones individuales de hidrogenólisis (Figura 4.15a) e hidrogenación (Figura 4.15b) simuladas. Nuevamente, como se estableció en los casos del dibenzotiofeno y del 4-metildibenzotiofeno, las líneas punteadas en los diagramas reactivos de fases describen el comportamiento de la fase líquida en la zona reactiva, las líneas continuas reflejan el proceso posterior de destilación simple que se verifica en ausencia de hidrógeno, los puntos gruesos indican el límite de la zona reactiva y, en este caso específico, los triángulos representan el punto crítico de la mezcla a las condiciones de temperatura, presión y composición correspondientes.

En la Figura 4.15a se observa que los valores del parámetro de reacción-separación para hidrosulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno son mayores que los empleados para el

caso del 4-metildibenzotiofeno a pesar de estar en los mismos ordenes de magnitud; sin embargo, las curvas residuales obtenidas para la reacción de hidrogenólisis no conducen al punto **AC** en el diagrama reactivo, correspondiente con el producto de la reacción. Los puntos críticos obtenidos en estas mezclas reactivas son esencialmente multicomponentes y se localizan sobre la frontera de destilación reactiva, muy cerca del punto terminal del proceso de destilación simple, *elemento AB*, por lo que su visualización no es muy precisa en este diagrama.

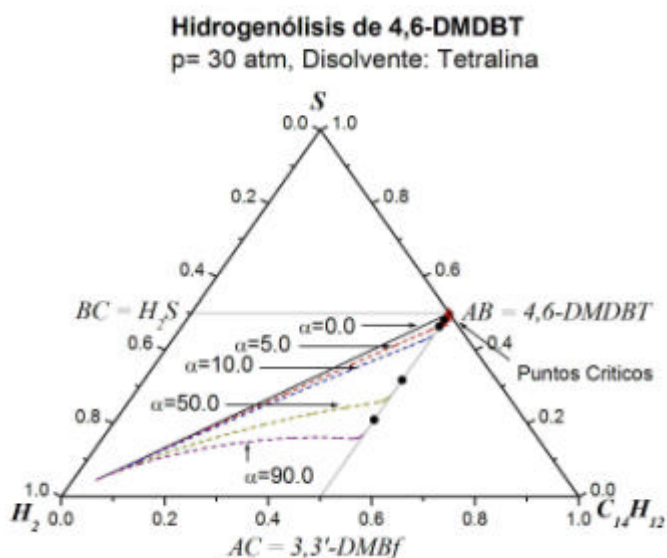


Figura 4.15a Hidrogenólisis de 4,6-dimetildibenzotiofeno a presión de 30 atm.

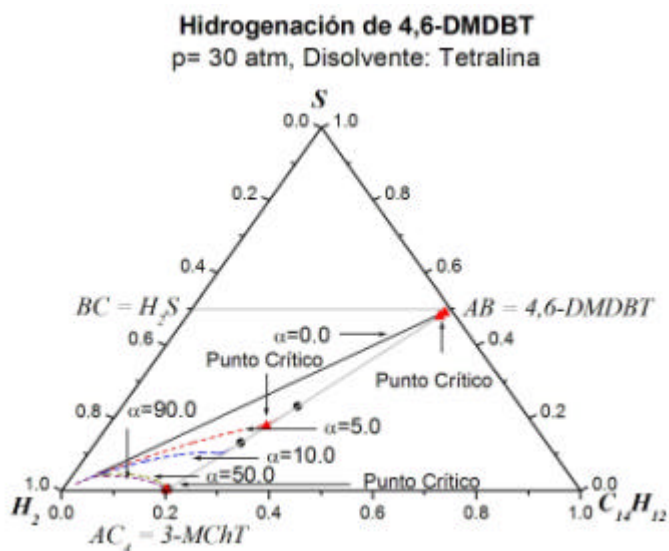


Figura 4.15b Hidrogenación de 4,6-dimetildibenzotiofeno a presión de 30 atm.

Por otra parte, la Figura 4.15b muestra las curvas residuales representativas del proceso de destilación reactiva para la reacción individual de hidrogenación del 4,6-

dimetildibenzotiofeno a 30 atmósferas de presión, cuyas trayectorias difieren sustancialmente de las curvas residuales calculadas para la misma reacción en los casos de dibenzotiofeno y 4-metildibenzotiofeno.

El diagrama reactivo de fases para hidrogenación de 4,6-dimetildibenzotiofeno muestra que, para los mismos valores del parámetro de reacción-separación utilizados para la reacción de hidrogenólisis, las curvas residuales describen una trayectoria dirigida claramente hacia el punto representativo del *elemento* **AC₄** que corresponde a 3-metilciclohexiltolueno lo cual constituye un indicativo del predominio de la reacción de hidrogenación en este proceso. En el mismo diagrama se pueden observar 4 puntos (triángulos) terminales de cada proceso que revelan la existencia de puntos críticos multicomponentes en la mezcla reactiva.

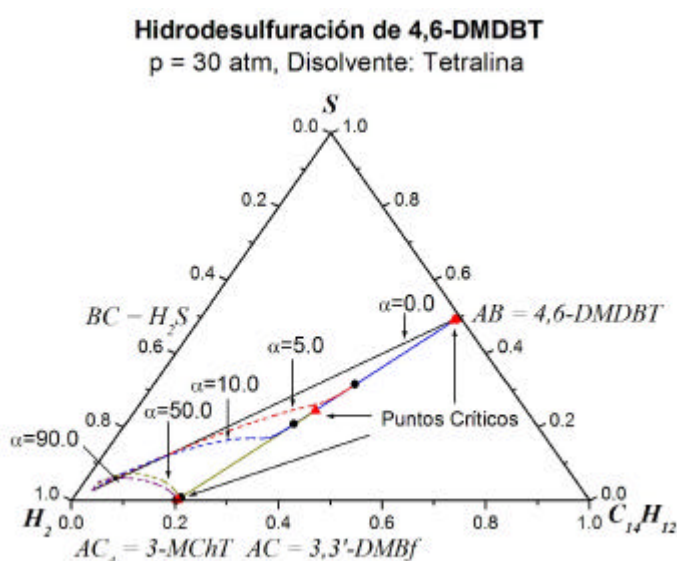


Figura 4.16 Hidrogenólisis-Hidrogenación de 4,6-dimetildibenzotiofeno a presión de 30 atm.

La Figura 4.16 muestra la acción simultánea de las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación a 30 atmósferas de presión para el sistema 4,6-dimetildibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina, con intervalo de temperaturas en la zona reactiva de 714.06-719.23 K, en donde se puede comprobar que la reactividad a la hidrogenación es mayor que la de hidrogenólisis, lo que se traduce como una sustancial modificación de la zona reactiva en el diagrama reactivo de fases en donde la frontera reactiva se transforma de la línea **AC-AB** en los anteriores procesos reactivos analizados a la línea **AC₄-AB** en el presente sistema; adicionalmente se puede observar que para valores de *a* de 5.0, 10.0 y 50.0, los puntos críticos del sistema reactivo ocurren en la zona de destilación no reactiva. Sin embargo, para el caso de *a* = 90.0, el punto crítico se encuentra en condiciones de temperatura, presión y composición muy cercanas a las de la parte final de la zona reactiva.

Estos puntos fueron verificados mediante el cálculo de puntos críticos multicomponentes a las composiciones del punto terminal de cada mezcla y se presentan en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Puntos críticos: Sistema 4,6-DMDBT-H₂-Tetralina; p = 30 atm.

<i>a</i>	<i>Composición</i>	<i>Temperatura (K)</i>	<i>T_c (K)</i>	<i>P_c (atm)</i>
0.0	X _{4,6-DMDBT} = 0.979002 X _{Tetralina} = 0.020998	914.225	914.536	30.067
5.0	X _{4,6-DMDBT} = 0.973529 X _{3,3'-DMBf} = 0.000261 X _{3-ChT} = 0.007746 X _{Tetralina} = 0.018464	914.067	914.065	29.991
10.0	X _{4,6-DMDBT} = 0.964185 X _{3,3'-DMBf} = 0.000531 X _{3-ChT} = 0.015239 X _{Tetralina} = 0.020044	913.221	913.219	29.990
50.0	X _{4,6-DMDBT} = 0.453698 X _{3,3'-DMBf} = 0.01345 X _{3-ChT} = 0.373923 X _{Tetralina} = 0.158929	860.066	860.215	29.986
90.0	X _{4,6-DMDBT} = 0.00325 X _{3,3'-DMBf} = 0.016342 X _{3-ChT} = 0.503943 X _{Tetralina} = 0.476464	785.328	786.115	29.966

En esta Tabla se observa que el cálculo de la temperatura de equilibrio líquido-vapor corresponde con el valor estimado del punto crítico.

El análisis del proceso de destilación reactiva para hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno desarrollado anteriormente sugiere que es muy importante reducir la presión de operación para trabajar adecuadamente el problema de equilibrio líquido vapor con este sistema, en virtud de que permitiría visualizar el comportamiento del proceso en condiciones alejadas de la región crítica.

Las Figuras 4.17 y 4.18 muestran las variaciones en la trayectoria de las curvas residuales reactivas provocadas por la disminución en presión de operación de 30 a 10 atmósferas y por la sustitución del disolvente de Tetralina a hexadecano normal.

En la Figura 4.17 se muestra el comportamiento del proceso reactivo simultáneo de hidrogenólisis-hidrogenación de 4,6-dimetildibenzotiofeno a 10 atmósferas de presión con Tetralina como disolvente. En este caso la temperatura de equilibrio en la zona reactiva es significativamente menor que en el caso a 30 atmósferas y se encuentra en el intervalo 592.19-623.72 K, lo que incrementa la solubilidad del ácido sulfhídrico y disminuye la actividad de la reacción de hidrogenólisis; de esta manera es necesario modificar sensiblemente la cantidad de catalizador (mediante el incremento del valor del parámetro *a*) para obtener conversiones satisfactorias del compuesto azufrado. La presencia del ácido sulfhídrico en la fase reactiva muestra, como en los casos de dibenzotiofeno y 4-metildibenzotiofeno, un menor rendimiento del proceso de hidrodesulfuración, lo que se puede observar en el diagrama reactivo a través de la trayectoria de las curvas residuales

reactivas, las cuales no llegan a hacer contacto con la arista **A-C** como en el caso de la simulación a 30 atmósferas de presión.

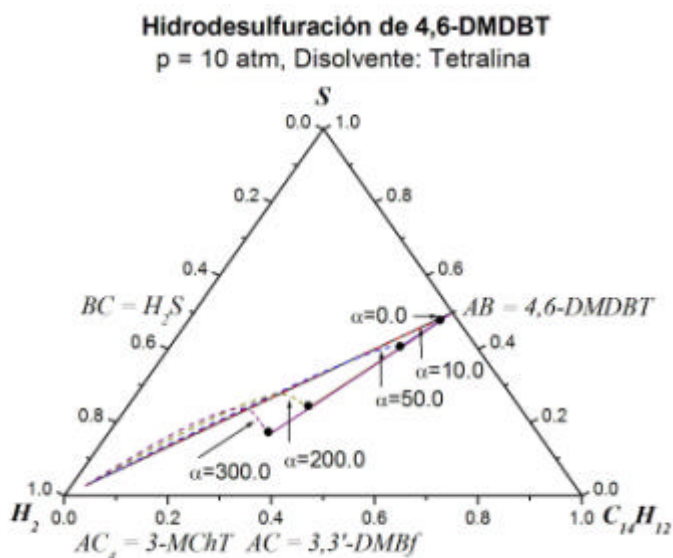


Figura 4.17 Hidrogenólisis-Hidrogenación de 4,6-dimetildibenzotiofeno a presión de 10 atm.

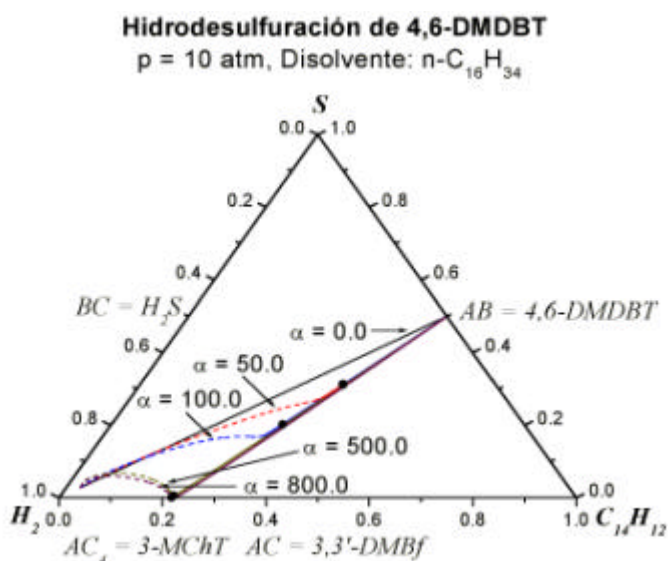


Figura 4.18 Hidrogenólisis-Hidrogenación de 4,6-dimetildibenzotiofeno a presión de 10 atm.

Por otra parte, la Figura 4.18 representa la simulación del mismo proceso de destilación reactiva a 10 atmósferas de presión cuando se emplea como disolvente el hexadecano normal. El intervalo de temperatura en la zona reactiva se encuentra en este caso entre 696.7 K y 702.56 K, y es mayor con respecto al proceso que emplea Tetralina como disolvente, lo que repercute en la disminución de la solubilidad del ácido sulfhídrico y,

consecuentemente, conduce a la virtual eliminación del compuesto azufrado en la mezcla reactiva a través de un incremento (poco significativo en términos de la cantidad de catalizador) en el valor del factor de reacción-separación cuyo impacto sobre la actividad de la reacción de hidrogenólisis es positivo.

El diagrama reactivo de la Figura 4.18 permite, a su vez, comprobar que en el proceso de hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno la actividad de hidrogenación es mayor que la de hidrogenólisis independientemente de la presión de operación y disolvente empleados para la simulación del proceso, asimismo y en congruencia con la información experimental disponible, la reactividad para hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno es menor que la de 4-metildibenzotiofeno y dibenzotiofeno; lo que se refleja en las magnitudes de los valores del factor de reacción-separación que se emplean en cada uno de los casos para obtener conversiones satisfactorias de los compuestos azufrados correspondientes.

4.4 Diagramas $x,y-T$ para destilación reactiva

En esta Sección se presenta un conjunto de diagramas $x,y-T$ en donde se describe la evolución en las trayectorias de las fracciones molares en las fases líquida y vapor en equilibrio con la temperatura para los reactivos, productos y disolvente; estos diagramas se enfocan principalmente al comportamiento de cada sistema en la zona reactiva correspondiente.

Los diagramas $x,y-T$ proporcionan soporte al análisis desarrollado en la sección 4.3; es decir, permiten verificar que los diagramas reactivos de fases discutidos representan apropiadamente el comportamiento de los compuestos involucrados en las 3 diferentes *mezclas modelo* cuando se someten a un proceso de destilación reactiva por lotes para hidrodesulfuración profunda.

En términos generales, los diagramas $x,y-T$ del proceso reactivo difieren en forma significativa de aquellos que representan al proceso no reactivo (Secciones 4.2.1, 4.2.2 y 4.2.3) debido a que, además de estar retirando continuamente los compuestos más ligeros de la fase líquida a través de la corriente de vapor en equilibrio, la ocurrencia de reacciones químicas da lugar a la formación de compuestos no considerados en la simulación del proceso no reactivo y tienen una influencia definitiva en el equilibrio de fases del sistema completo.

Dicho de otra manera, los sistemas reactivos presentan un problema de equilibrio multicomponente a diferencia de los problemas de equilibrio cuasi-binarios que implica la destilación no reactiva de las diferentes *mezclas modelo* que se simulan en el presente trabajo y que se discuten en las Secciones 4.2.1, 4.2.2 y 4.2.3.

Con el objetivo de evitar una exhibición reiterativa de diagramas $x,y-T$, haremos un análisis a la vez para cada una de las *mezclas modelo* propuestas en el presente trabajo; es decir, para el caso del dibenzotiofeno solamente se discutirán los aspectos relativos a las trayectorias descritas por las composiciones de reactivos y productos presentes en cantidad

significativa en el proceso completo y, específicamente, en la zona reactiva a presión de operación de 10 atmósferas; en la mezcla del 4-metildibenzotiofeno se reportarán las variaciones en este tipo de diagramas debidas al efecto de la presión de operación y, para el caso del 4,6-dimetildibenzotiofeno, se discutirá el efecto de la modificación de disolvente.

4.4.1 Diagramas $x,y-T$ para destilación reactiva de dibenzotiofeno.

La Figura 4.19 que muestra el comportamiento $x,y-T$ en el proceso de destilación reactiva (incluyendo las dos zonas: reactiva y no reactiva) para hidrodesulfuración profunda del dibenzotiofeno a 10 atmósferas de presión, calculado para el mayor valor del parámetro de reacción-separación reportado, se presenta con la idea de observar las diferencias que existen entre los procesos reactivo y no reactivo (la Figura 4.3c).

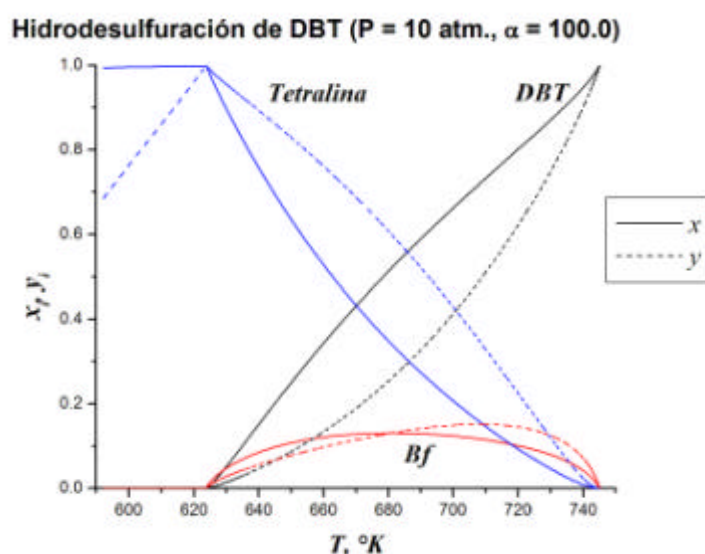


Figura 4.19 Sistema reactivo dibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina a presión de 10 atm. y $\alpha = 100.0$

Si bien la zona reactiva de este proceso diagrama está en el intervalo de temperaturas 592.19-623.76 K, similar a su equivalente no reactivo (Figura 4.3c), el comportamiento del sistema multicomponente en equilibrio líquido vapor no se puede visualizar debido a que las concentraciones del compuesto azufrado, hidrógeno, y sus respectivos productos de reacción, bifenilo, ciclohexilbenceno y ácido sulfhídrico son muy pequeñas comparadas con la concentración del disolvente. Sin embargo, en la zona identificada como no reactiva, cuyas temperaturas van de 623.76 K a 745.09 K, ocurre un fenómeno de equilibrio de fases ternario en donde se puede distinguir la presencia del producto de la reacción predominante de hidrogenólisis en equilibrio con el disolvente y el compuesto azufrado.

Con el propósito de visualizar la evolución de la composición de algunos reactivos y productos representativos del sistema en la zona reactiva, en las Figuras 4.20a, b, c y d se presentan los diagramas $x,y-T$ amplificados en el intervalo de temperaturas correspondiente a presión de 10 atmósferas para diferentes valores del parámetro de reacción-separación.

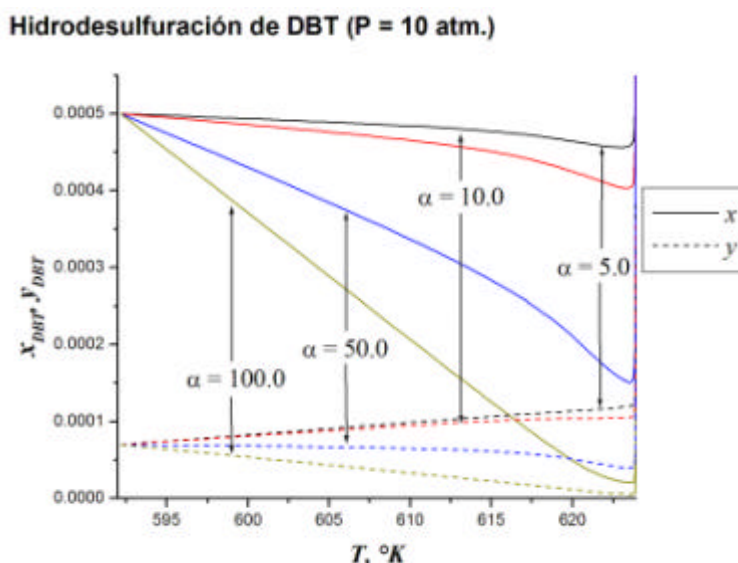


Figura 4.20a Composición de dibenzotiofeno a presión de 10 atm.

La Figura 4.20a muestra el comportamiento del equilibrio de fases con reacción química del dibenzotiofeno, para las dos rutas reactivas involucradas en la hidrodesulfuración, en un intervalo de temperatura tal que el hidrógeno se encuentra presente en la fase líquida (denominado zona reactiva). La presión de operación es de 10 atmósferas, el disolvente es Tetralina y los valores de α son 5.0, 10.0, 50.0 y 100.0 (los mismos que se reportan en el diagrama reactivo correspondiente, Figura 4.9). Las líneas continuas describen la evolución de la fracción molar de dibenzotiofeno en la fase líquida mientras que las líneas punteadas en la fase vapor.

Las curvas que describen la evolución de la fracción de dibenzotiofeno en la fase reactiva indican de manera incontrovertible que la composición del reactivo azufrado disminuye en proporción inversa con el valor del parámetro de reacción-separación. La trayectoria representativa del máximo valor del parámetro considerado ($\alpha = 100.0$) muestra que, como se ha reportado en la discusión del diagrama reactivo en la Figura 4.9, la cantidad de dibenzotiofeno presente en la fase reactiva es muy pequeña, pero no se convierte completamente.

En lo que corresponde al hidrógeno, la Figura 4.20b muestra las trayectorias que describe su composición en las fases líquida y vapor a presión de 10 atmósferas cuando el proceso es reactivo ($\alpha = 100.0$) y su comparación en el caso del proceso no reactivo ($\alpha = 0.0$). En ambos casos se observa que la tendencia de la fracción molar de este reactivo en fase líquida disminuye con el incremento de la temperatura mientras que el caso reactivo muestra un leve abatimiento adicional que se debe a la pérdida de hidrógeno por efecto de la reacción química. Tal como se indica en el análisis de la Figura 4.9, en la Figura 4.20b se puede observar que el límite de la zona reactiva correspondiente al proceso de destilación reactiva por lotes para hidrodesulfuración del dibenzotiofeno a 10 atmósferas de presión y

$a = 100.0$ se presenta cuando el hidrógeno se considera completamente agotado, lo que ocurre a la temperatura de 623.76 K.

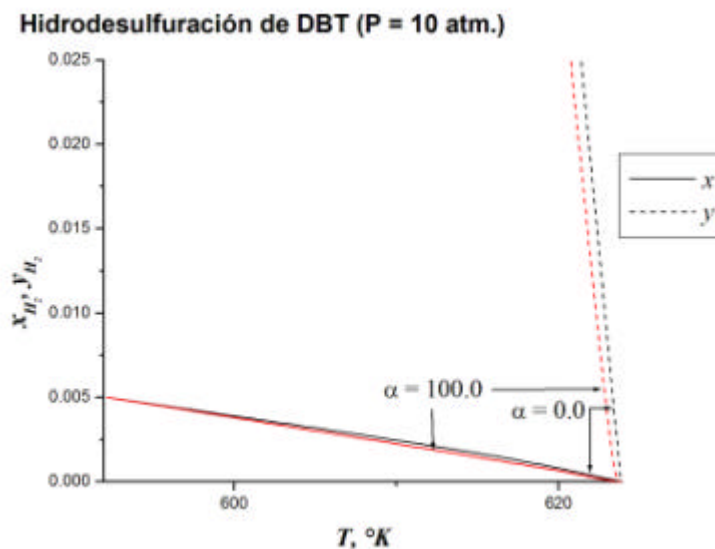


Figura 4.20b Composición de hidrógeno a presión de 10 atm.

Para visualizar el comportamiento del sistema reactivo completo en equilibrio de fases, resulta muy importante observar también la evolución de las fracciones molares de sus productos más representativos, el producto de la reacción de hidrogenólisis de dibenzotiofeno (bifenilo) y el ácido sulfhídrico.

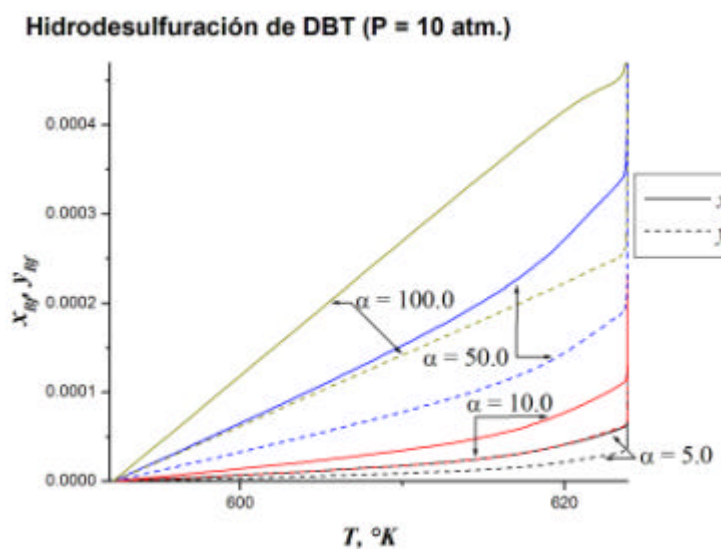


Figura 4.20c Composición del Bifenilo a presión de 10 atm.

La evolución de la concentración de bifenilo en equilibrio de fases, correspondiente a la zona reactiva, se presenta en la Figura 4.20c. Esta figura muestra las diversas trayectorias

que describe la fracción molar del bifenilo en ambas fases, líquida y vapor, a presión de 10 atmósferas en un proceso de destilación reactiva del dibenzotiofeno. En todos los casos se observa que cualquier incremento de temperatura de la mezcla se refleja en un aumento en la concentración de bifenilo y, adicionalmente, su producción se incrementa con el valor del factor de reacción-separación α ; lo que cumple con la expectativa en este aspecto.

Otro de los productos cuyo comportamiento en la fase reactiva resulta fundamental para los objetivos planteados en la aplicación del concepto de destilación reactiva en la hidrodesulfuración profunda de las *mezclas modelo* representativas del diesel es el ácido sulfhídrico. La Figura 4.20d muestra las trayectorias que describe la fracción molar de ácido sulfhídrico en las fases líquida y vapor con respecto a la temperatura para diferentes valores del factor α en el proceso de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

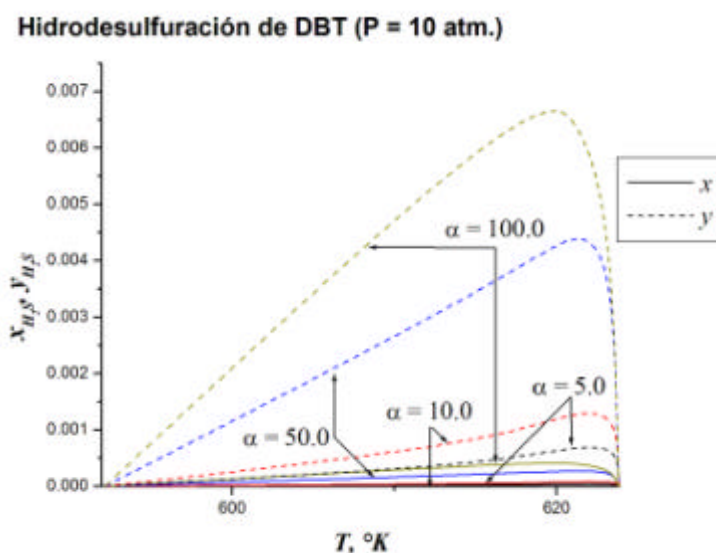


Figura 4.20d Composición del ácido sulfhídrico a presión de 10 atm.

Este diagrama muestra que, independientemente del valor de α , la composición del ácido sulfhídrico en la fase líquida es sustancialmente menor que en la fase vapor y que esta diferencia de composiciones se torna más significativa en la medida que se incrementa el valor del factor de reacción-separación; lo que implica que la mayor parte del ácido sulfhídrico producido por las reacciones químicas es retirado de la fase reactiva por efecto de la ebullición de la mezcla, con el consecuente beneficio a la reacción de hidrogenólisis.

4.4.2 Diagramas $x,y-T$ para destilación reactiva de 4-metildibenzotiofeno.

En el comportamiento de la composición en las fases líquida y vapor para el caso del proceso de destilación reactiva para hidrodesulfuración profunda de la *mezcla modelo* del 4-metildibenzotiofeno, que es esencialmente similar a la del dibenzotiofeno, es importante destacar las diferencias que existen en las tendencias de los diagramas reactivos $x,y-T$ para las diferentes presiones de operación manejadas en la simulación del proceso.

En principio, las Figuras 4.21a y b presentan los diagramas $x,y-T$ que corresponden al proceso de destilación completo, que incluye la zona reactiva y la no reactiva, en donde se pueden observar diferencias sustanciales debidas a la modificación en la presión de operación.

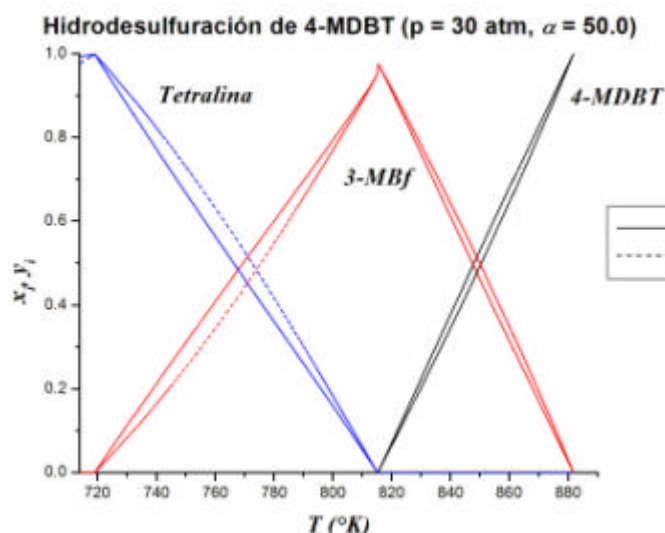


Figura 4.21a Sistema reactivo 4-metildibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina a presión de 30 atm. y $\alpha = 50.0$

El diagrama $x,y-T$ de la Figura 4.21a muestra la evolución de las fracciones molares en las fases líquida y vapor de los compuestos presentes en el proceso de destilación reactiva de la mezcla modelo del 4-metildibenzotiofeno a 30 atmósferas de presión y $\alpha = 50$. En este diagrama el comportamiento del sistema en la zona reactiva no puede observarse adecuadamente debido a que las concentraciones de los reactivos y los productos son muy pequeñas en comparación con la concentración del disolvente. Por otra parte, la zona no reactiva presenta dos secciones de equilibrio binario cada una; la primera entre el disolvente y el producto de la reacción de hidrogenólisis en el intervalo de temperaturas de 719.13-815.23 K en donde la cantidad de compuesto azufrado es muy cercana a cero y la segunda, cuando se ha evaporado completamente el disolvente, entre el 3-metilbifenilo y el 4-metildibenzotiofeno en el intervalo 815.23-881.71 K. Como se puede observar, comparado con el proceso no reactivo (Figura 4.4a), el comportamiento de equilibrio de fases en el proceso reactivo es afectado significativamente por la presencia de los productos de reacción.

Cuando la presión de operación disminuye a 10 atmósferas, la temperatura de equilibrio líquido vapor del sistema reactivo en el proceso completo naturalmente disminuye pero el intervalo de temperatura en la zona reactiva se amplía (de 714.05-719.13 K a 591.19-623.78 K). En la zona no reactiva, en donde la temperatura se encuentra entre 623.78 K y 778.38 K (ver Figura 4.21b), las fracciones molares de los compuestos presentes en mayor cantidad en la mezcla (Tetralina, 4-metildibenzotiofeno y 3-metilbifenilo) describen trayectorias más características de destilación ternaria, comportamiento que es comparable

al del proceso reactivo simulado para el dibenzotiofeno a la misma presión de operación (Figura 4.19).

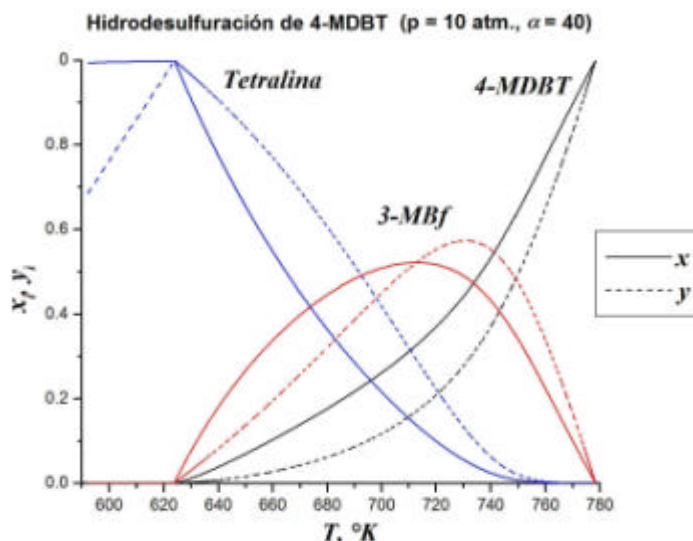


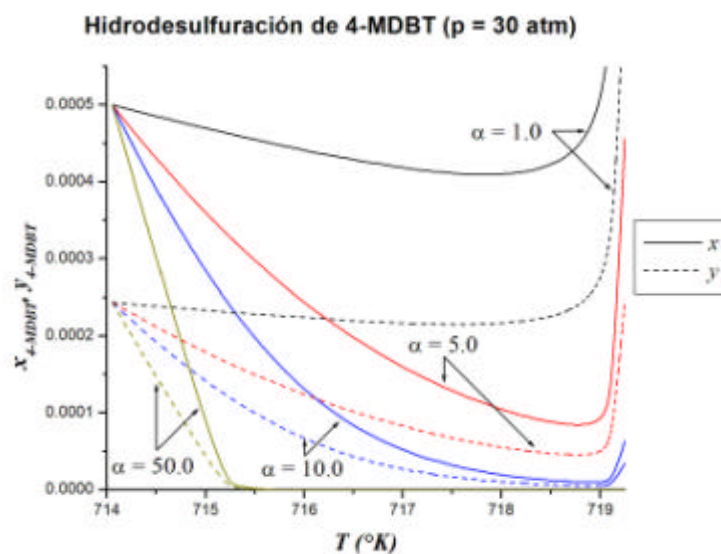
Figura 4.21b Sistema reactivo 4-metildibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina a presión de 10 atm. y $\alpha = 50.0$

Como se ha explicado con los diagramas reactivos por *elementos*, Sección 4.3, esta disminución de presión repercute también en la zona reactiva, lo cual puede verificarse mediante la observación de los siguientes diagramas $x, y-T$ amplificados.

En las Figuras 4.22a y b se puede observar la diferencia que presentan las trayectorias que describen las composiciones del 4-metildibenzotiofeno en equilibrio líquido vapor en la zona reactiva para procesos con valores similares del parámetro de reacción-separación α (1.0, 5.0, 10.0 y 50.0) y diferente presión de operación (30 y 10 atmósferas, respectivamente).

La Figura 4.22a muestra que, análogamente a lo que ocurre con el dibenzotiofeno (Figura 4.20a), la concentración de 4-metildibenzotiofeno disminuye en proporción inversa con el valor del factor de reacción-separación, de tal manera que cuando la temperatura es de 716 K y $\alpha = 50.0$, la fracción de 4-metildibenzotiofeno presente en la fase líquida es tan pequeña que, aún en este diagrama amplificado, no se puede distinguir del cero.

La Figura 4.22b, por otra parte, permite clarificar el efecto que ejerce la presión (y la temperatura, naturalmente) sobre la reactividad del sistema. En este diagrama, calculado a presión de 10 atmósferas, las curvas correspondientes a la concentración de 4-metildibenzotiofeno en fase líquida decrecen más lentamente y se encuentran notoriamente por encima de cero, aún en el caso de los valores de temperatura y factor α máximos; lo que permite suponer que la reactividad del sistema disminuye sensiblemente, comparada con la del proceso verificado a 30 atmósferas.



7Figura 4.22a Composición de 4-metildibenzotiofeno a presión de 30 atm.

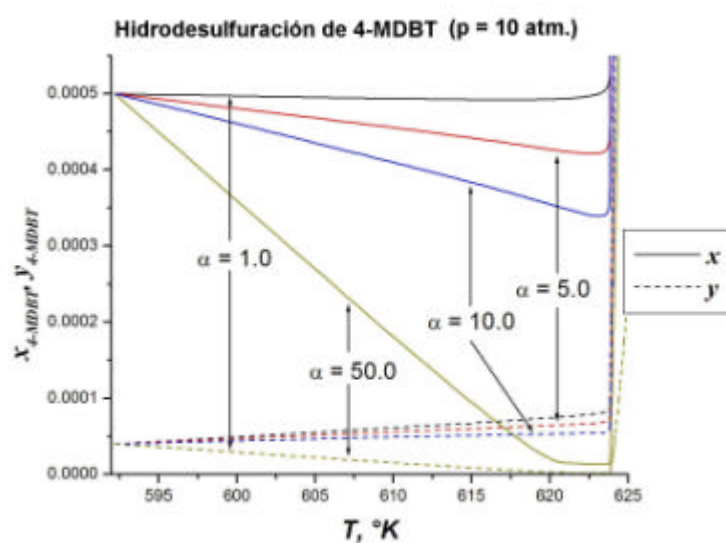


Figura 4.22b Composición de 4-metildibenzotiofeno a presión de 10 atm.

La diferencia en producción y solubilidad del ácido sulfhídrico puede observarse en los diagramas $x,y-T$ de las Figuras 4.23a y b, calculados a 30 y 10 atmósferas, respectivamente.

Las Figuras 4.23a y b, a pesar de la diferencia de escalas, muestran que la concentración de ácido sulfhídrico en fase líquida también es afectado por la disminución en la reactividad del sistema. La Figura 4.23a, para el proceso a 30 atmósferas con el más alto valor de α , indica que la fracción líquida de ácido sulfhídrico tiene un máximo (justamente a la temperatura en que la concentración del compuesto azufrado es muy cercana a cero) que desciende rápidamente por efecto de la temperatura y porque no se produce más; mientras

que en el proceso a 10 atmósferas, independientemente de su menor valor, la fracción líquida de ácido sulfhídrico se mantiene a lo largo de toda la zona reactiva, causando un mayor efecto inhibitorio sobre la reacción de hidrogenólisis. Como ha sido comentado anteriormente, este efecto no se refleja tan significativamente -como en el caso del dibenzotiofeno- debido a que el 4-metildibenzotiofeno presenta un mecanismo de reacción más favorable a la hidrogenación con dos rutas alternativas: formación de 3-metilciclohexilbenceno y ciclohexiltolueno.

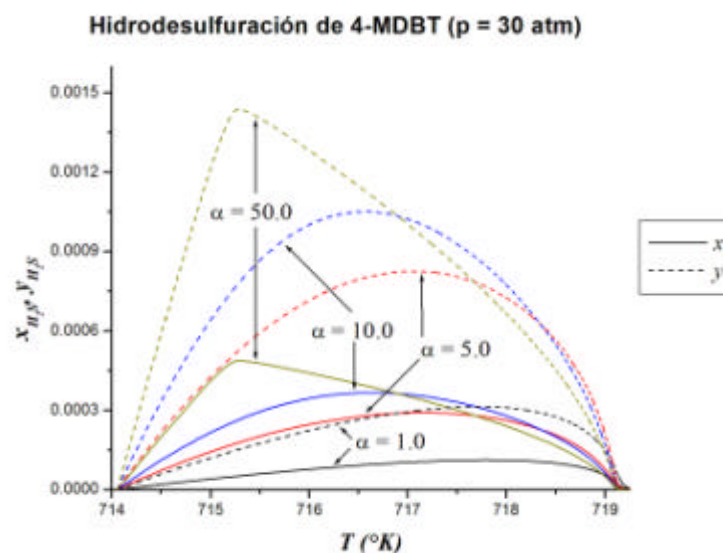


Figura 4.23a Composición de ácido sulfhídrico a presión de 30 atm.

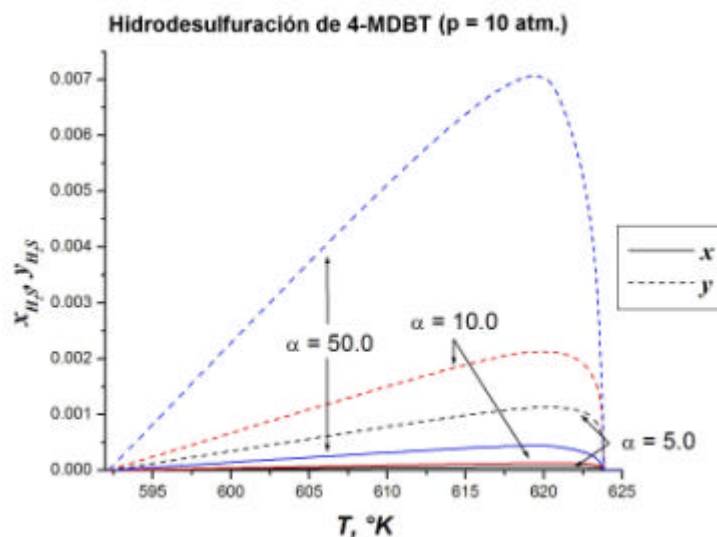


Figura 4.23b Composición de ácido sulfhídrico a presión de 10 atm.

4.4.3 Diagramas $x,y-T$ para destilación reactiva de 4,6-dimetildibenzotiofeno.

En el caso del proceso de destilación reactiva del 4,6-dimetildibenzotiofeno, resulta además muy atractivo comentar brevemente como se comporta el sistema reactivo en virtud de que cuando se opera a presión de 30 atmósferas invariablemente alcanza las condiciones del punto crítico, como se indica en las Figuras 4.15a y b, 4.16 y en la Tabla 4.4.

El punto crítico representa las condiciones de temperatura y presión más altas a las que puede existir un material en equilibrio, y como es sabido cualquier material que se encuentre en condiciones mayores a su punto crítico no se puede condensar por medios mecánicos, de tal forma que en cualquier proceso de destilación es preferible trabajar en condiciones de operación menores que las críticas.

Dado que el proceso de destilación reactiva propuesto ocurre a presión constante, la forma más apropiada de evitar que el sistema llegue a condiciones de punto crítico consiste en la modificación de la presión de operación.

En este sentido, las Figuras 4.24a y b muestran la evolución de la composición en las fases líquida y vapor de los compuestos presentes en la mezcla reactiva, en cantidad significativa, en el proceso completo de destilación reactiva para la hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno a 30 y 10 atmósferas de presión y un valor dado del parámetro de reacción-separación.

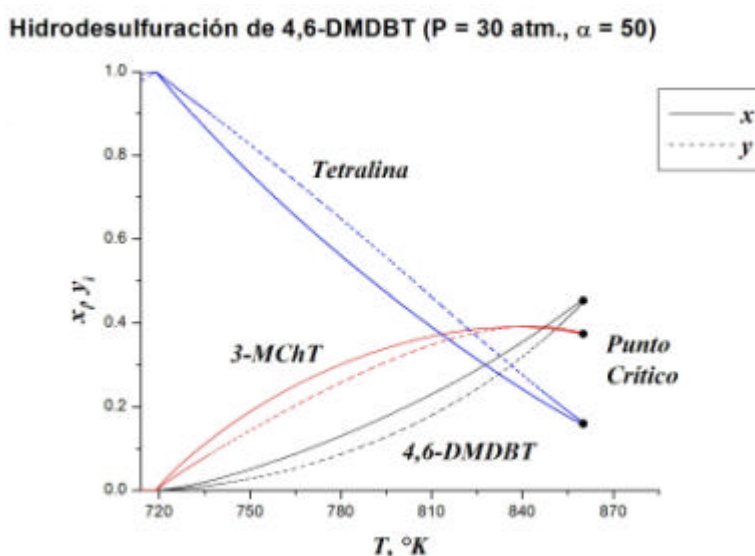


Figura 4.24a Sistema reactivo 4,6-dimetildibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina; presión 30 atm. $\alpha = 50.0$

En la Figura 4.24a se puede observar que para el valor del parámetro α de 50.0 y presión de operación de 30 atmósferas, la temperatura de equilibrio calculada es de 860.066 K; bajo estas condiciones, la mezcla cuya composición final se obtiene del diagrama $x,y-T$ correspondiente, alcanza la condición de punto crítico. El punto crítico calculado para la

composición final de la mezcla es de 860.215 K y 29.986 atmósferas (como se reporta en la Tabla 4.4).

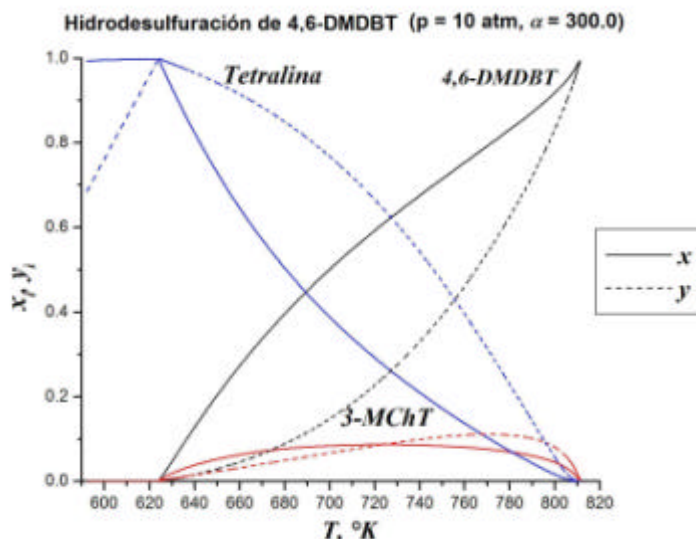


Figura 4.24b Sistema reactivo 4,6-dimetildibenzotiofeno-hidrógeno-Tetralina; presión 10 atm. $\alpha = 300.0$

La reducción en la presión de operación a 10 atmósferas modifica sustancialmente el comportamiento del sistema reactivo, como se puede ver en la Figura 4.24b; en donde se muestran las trayectorias que describe la composición del disolvente, el compuesto azufrado y el producto de la reacción de hidrogenación predominante. En este caso la presión de operación de 10 atmósferas permite que el sistema se encuentre lo suficientemente retirado de su presión crítica; de forma tal que la simulación del proceso de destilación reactiva por lotes transcurre sin alteraciones hasta el punto final en donde se encuentra el compuesto azufrado puro.

De acuerdo con lo establecido en el planteamiento inicial de esta Sección 4.4, otro aspecto importante a revisar en el caso del 4,6-dimetildibenzotiofeno es el efecto que ejerce el tipo de disolvente sobre el sistema reactivo.

La Figura 4.25 muestra el comportamiento de los compuestos con mayor presencia en el proceso completo de destilación reactiva para hidrosulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno a 10 atmósferas de presión cuando se emplea el hexadecano normal como disolvente.

En el diagrama $x,y-T$ de la Figura 4.25 se puede observar que cuando el disolvente Tetralina es sustituido por el n hexadecano a presión de operación de 10 atmósferas se presenta una situación similar a la reportada en la Figura 4.24b, es decir, el sistema se mantiene retirado de su presión crítica por lo que el proceso de destilación no reactiva transcurre sin alteraciones hasta que en el recipiente se encuentra el compuesto azufrado puro.

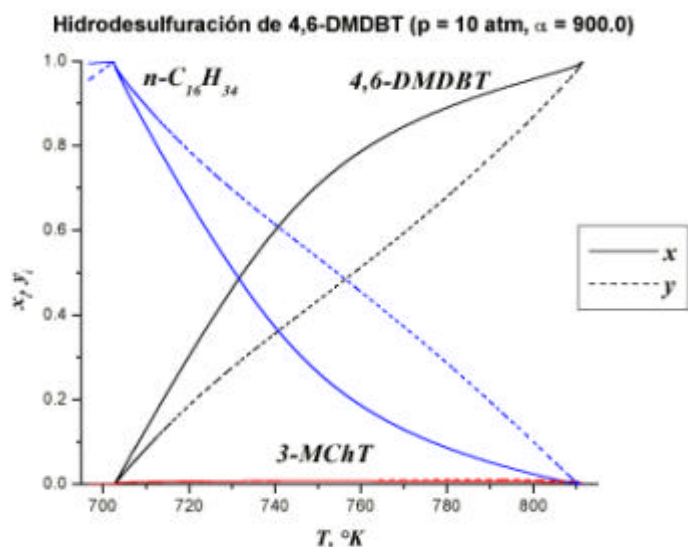


Figura 4.25 Sistema reactivo 4,6-dimetildibenzotiofeno-hidrógeno-n-hexadecano; presión 10 atm. $\alpha = 900.0$

Es muy importante remarcar que el fenómeno no reactivo difiere ligeramente en torno al tipo de disolvente utilizado, en el caso del hexadecano normal las composiciones en el equilibrio se comportan de manera diferente, de acuerdo con las características propias del hidrocarburo de tal manera que -según el diagrama de fases en equilibrio de la Figura 4.25- pareciera producirse una menor cantidad de 3-MChT, lo que implicaría que el cambio de disolvente disminuye la reactividad del sistema.

Sin embargo, como se ha discutido en la Sección 4.3.3, en el caso del proceso de hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno el uso del hexadecano normal como disolvente incrementa la reactividad del sistema, en forma tal que, mediante un aumento poco significativo del factor de reacción-separación (de 300.0 a 800.0) se obtienen conversiones satisfactorias del compuesto azufrado; lo que puede verificarse en las Figuras 4.26a y b.

Las Figuras 4.26a y b, presentan las trayectorias que describen las fracciones líquida y vapor del 4,6-dimetildibenzotiofeno en la zona reactiva del proceso de destilación con reacción química a presión de 10 atmósferas empleando diferentes disolventes. En estos diagramas se puede observar que, si bien la disminución en la presión de operación afecta negativamente a la reactividad del sistema, el incremento de temperatura de equilibrio que significa el cambio de disolvente la beneficia.

El comportamiento de las curvas representativas de la fracción líquida, calculadas con el máximo valor reportado del factor α , ($\alpha = 300.0$ en la Figura 4.25a y $\alpha = 800.0$ en la 4.26b) demuestran que cuando se emplea el disolvente Tetralina, la cantidad mínima de 4,6-dimetildibenzotiofeno en fase líquida es de aproximadamente 0.0002 (una reducción máxima de 60% con respecto a la concentración inicial), mientras que cuando el disolvente

es el hexadecano, lo que implica un incremento en la temperatura del sistema, la cantidad de compuesto azufrado en la fase líquida disminuye hasta valores muy cercanos a cero, aún a temperaturas en las que no se ha agotado el hidrógeno en la fase reactiva.

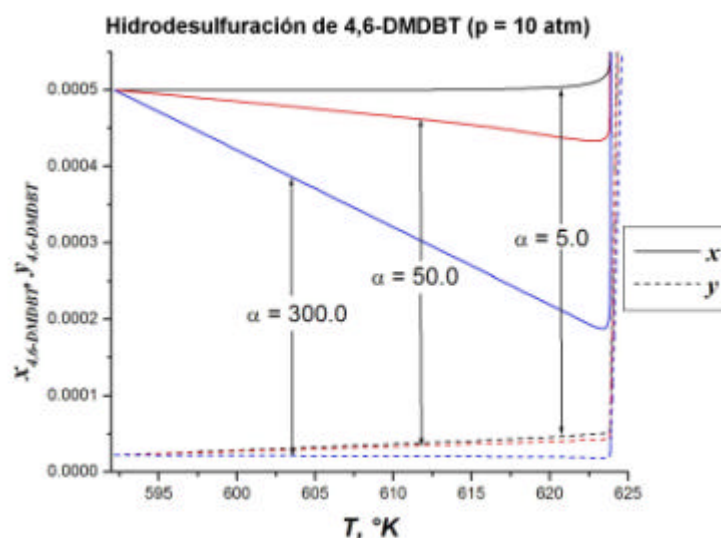


Figura 4.26a Composición de 4,6-dimetildibenzotiofeno a presión de 10 atm. con Tetralina

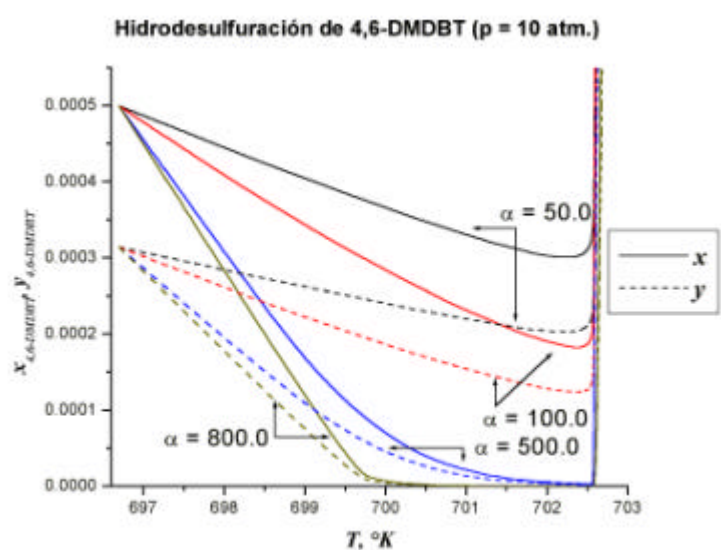


Figura 4.26b Composición de 4,6-dimetildibenzotiofeno a presión de 10 atm. con $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$

Además del efecto directo de la temperatura de equilibrio sobre la reactividad, es posible que exista un efecto adicional en la reacción de hidrogenólisis provocado por la disminución de la solubilidad del ácido sulfhídrico, lo que es posible discernir observando los diagramas $x,y-T$ de ese compuesto en la zona reactiva que se presentan en las Figuras 4.27a y b.

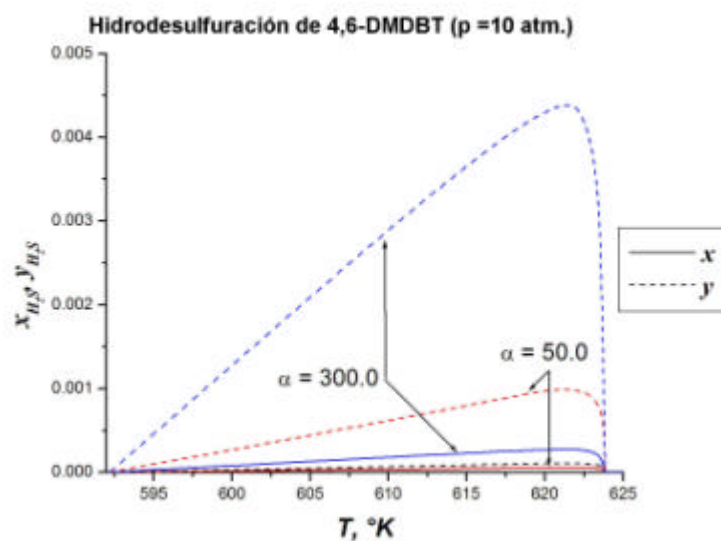


Figura 4.27a Composición de ácido sulfhídrico a presión de 10 atm. con Tetralina

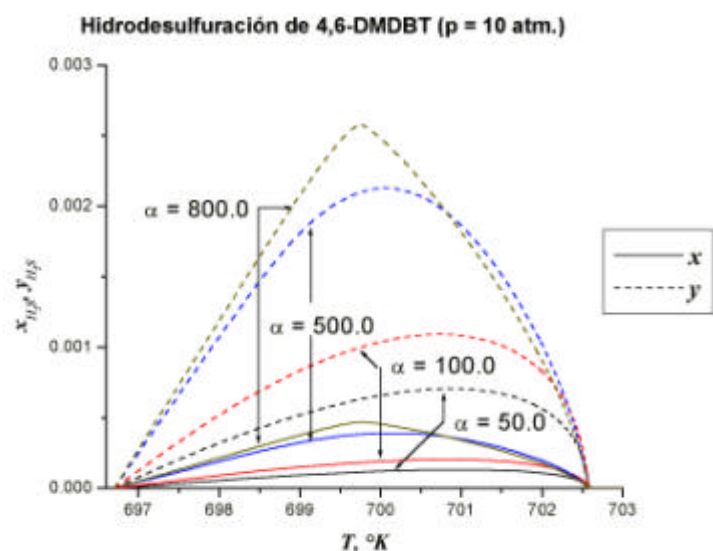


Figura 4.27b Composición de ácido sulfhídrico a presión de 10 atm. con $n-C_{16}H_{34}$

Tal como ocurre con los diagramas $x,y-T$ para el 4,6-dimetildibenzotiofeno en la zona reactiva, las Figuras 4.27a y b muestran un fenómeno inverso al de disminución de presión discutido con el 4-metildibenzotiofeno en la Sección 4.4.2. Es decir que, en sentido estricto, el cambio de disolvente le devuelve al sistema la reactividad perdida por la disminución de presión a través del incremento en la temperatura de equilibrio. Las Figuras 4.27a y b muestran el comportamiento de la concentración de ácido sulfhídrico en las fases líquida y vapor en ambos procesos que, aunque afecta la reacción de hidrogenólisis, no modifica sustancialmente el proceso reactivo total en este sistema.

4.5 Evolución temporal y reactividad comparada de los compuestos azufrados refractarios presentes en el diesel

Con el objetivo de observar el comportamiento de las fracciones molares en fase líquida con el tiempo (en términos del tiempo deformado \mathbf{x}), en un proceso de destilación reactiva para hidrosulfuración profunda de los tres compuestos azufrados refractarios estudiados en el presente trabajo, dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, así como su reactividad comparada, se presenta un conjunto de diagramas representativos de la evolución temporal (diagramas $x-\mathbf{x}$) de las mezclas individuales en tetralina como disolvente, a presión de 30 atmósferas; así como diagramas $x-T$ en los que se observa la evolución de las fracciones molares en fase líquida con respecto a la temperatura. Estos últimos nos permiten observar un comparativo de reactividades de los pares de compuestos dibenzotiofeno-4-metildibenzotiofeno y 4-metildibenzotiofeno-4,6-dimetildibenzotiofeno para valores específicos del factor de reacción-separación \mathbf{a} .

En las Figuras 4.28a, b y c representan la evolución temporal (con respecto al tiempo deformado \mathbf{x}) en la zona reactiva de los compuestos azufrados dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, respectivamente, para el proceso de destilación reactiva a 30 atmósferas de presión y utilizando tetralina como disolvente.

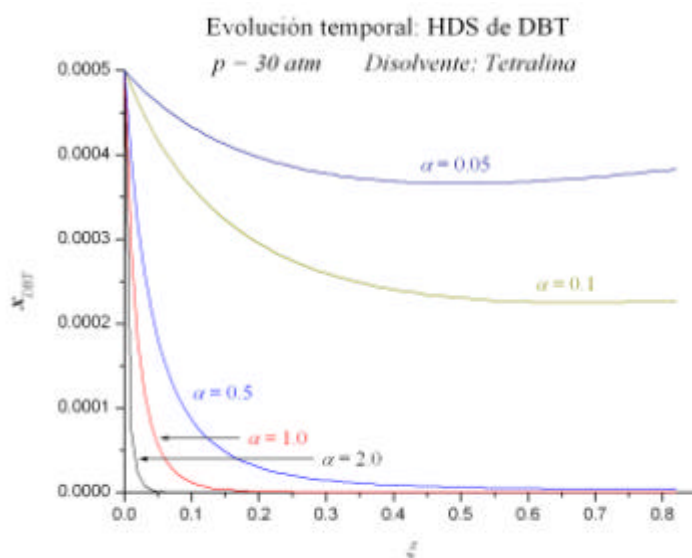


Figura 4.28a Composición de dibenzotiofeno a presión de 30 atm. con Tetralina

La Figura 4.28a muestra las diversas trayectorias que describe la fracción molar de dibenzotiofeno en fase líquida con respecto al tiempo deformado \mathbf{x} , para valores del factor de reacción-separación \mathbf{a} del orden de 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 y 2.0. En esta Figura puede observarse claramente que el incremento en el valor del factor de reacción-separación, traducido como el aumento en la carga de catalizador o la disminución del flujo de vaporización de la mezcla, repercute en una sensible disminución de la concentración (fracción molar) de reactivo azufrado en la mezcla reactiva. Adicionalmente, es muy notorio que todo incremento en el valor del factor \mathbf{a} permite alcanzar conversiones más

altas de reactivo en tiempos significativamente menores; lo que, complementado con la Figura 4.20a (diagrama $x,y-T$) permite observar que el incremento en el valor de α tiene también una influencia sobre la temperatura de la mezcla reactiva, ya que permite alcanzar temperaturas más altas en menor tiempo.

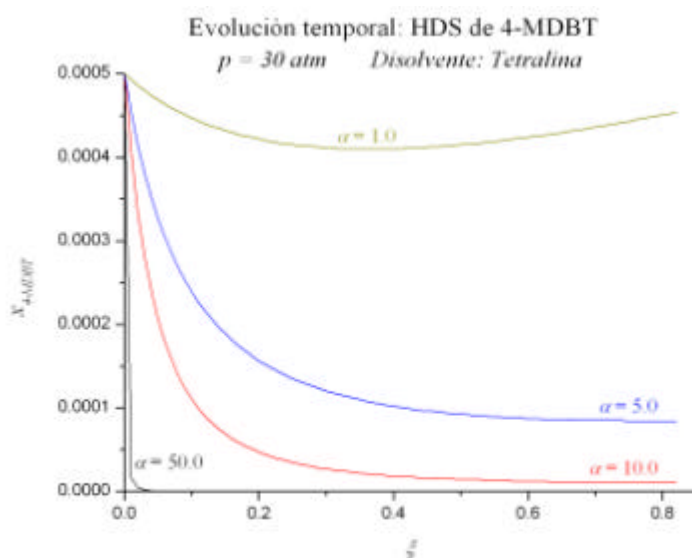


Figura 4.28b Composición de 4-metildibenzotiofeno a presión de 30 atm. con Tetralina

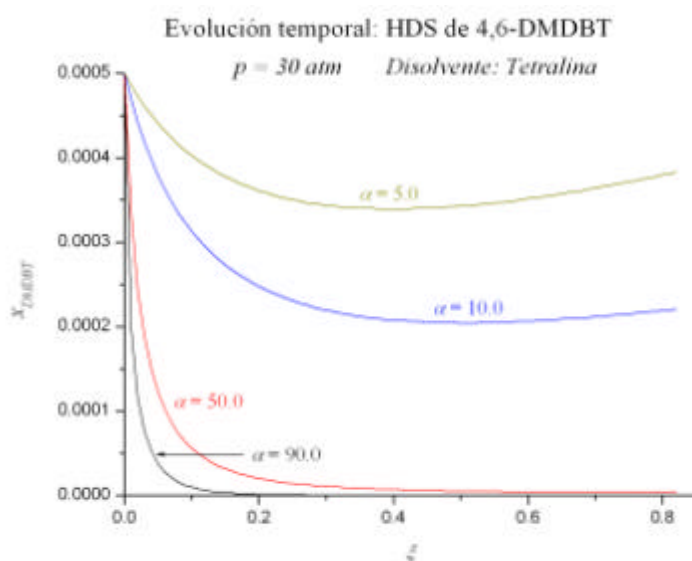


Figura 4.28c Composición de 4,6-dimetildibenzotiofeno a presión de 30 atm. con Tetralina

En las Figuras 4.28b y c se puede observar que la evolución temporal en el proceso de destilación reactiva para hidrodesulfuración de los compuestos 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno a 30 atmósferas de presión y disolvente tetralina presentan un comportamiento análogo al del dibenzotiofeno; es decir, el incremento en el valor del factor de reacción-separación repercute en una mayor y más rápida conversión del reactivo

azufrado, por lo que la discusión de los resultados obtenidos para el caso del dibenzotiofeno se puede extender a éstos dos últimos casos.

Por otra parte, en las Figuras 4.29a y b se presenta la comparación del comportamiento en el proceso de destilación reactiva para hidrodesulfuración profunda a 30 atmósferas de presión y utilizando tetralina como disolvente, para los pares de compuestos azufrados dibenzotiofeno-4-metildibenzotiofeno y 4-metildibenzotiofeno-4,6-dimetildibenzotiofeno.

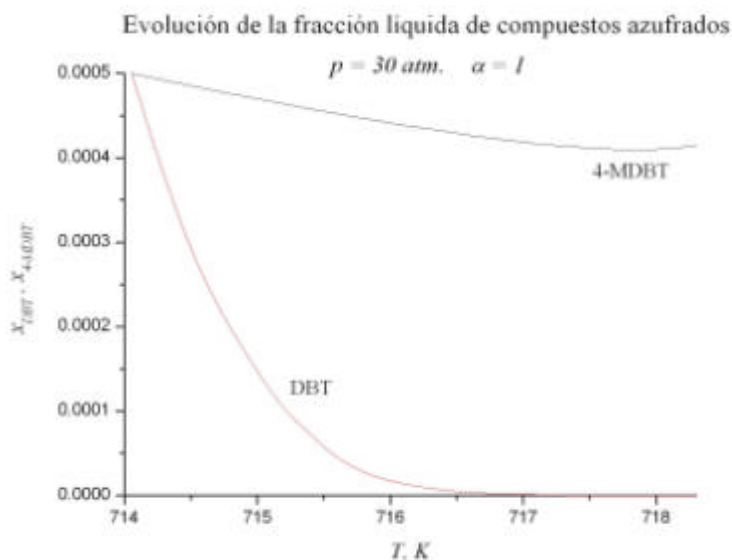


Figura 4.29a Composición de dibenzotiofeno y 4-metildibenzotiofeno a presión de 30 atm. con Tetralina

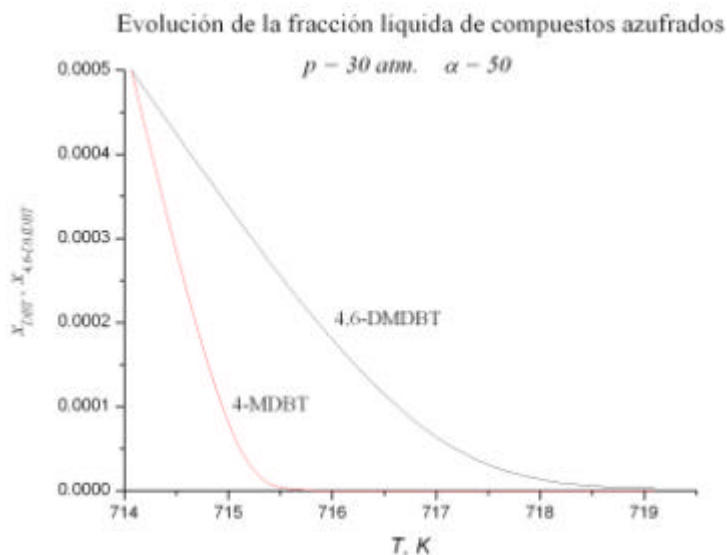


Figura 4.29b Composición de 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno a presión de 30 atm. con Tetralina

A partir de éstas Figuras es posible realizar un análisis comparativo de las reactividades de los compuestos azufrados. La Figura 4.29a presenta la trayectoria que describen las fracciones molares de dibenzotiofeno y 4-metildibenzotiofeno en el proceso de destilación reactiva en donde se puede observar que, para un valor del factor a de 1, el dibenzotiofeno es el compuesto más reactivo, en virtud de que alcanza conversiones muy altas (su fracción molar es muy próxima a cero) en el intervalo de temperaturas 716-717 K, mientras que el 4-metildibenzotiofeno presenta apenas una leve disminución, de aproximadamente el 10%, con respecto a su cantidad inicial.

Por otra parte, la Figura 4.29b muestra que, para un valor del parámetro a de 50, la reactividad del 4-metildibenzotiofeno es mayor que la del 4,6-dimetildibenzotiofeno; sin embargo, la diferencia entre sus reactividades es menos evidente que en el caso anterior, debido a que, si bien, el 4-metildibenzotiofeno alcanza conversiones muy altas en el intervalo de temperaturas 715-716 K, el 4,6-dimetildibenzotiofeno también obtiene esos niveles de conversión un intervalo de temperatura mayor 718-719 K.

Finalmente, en la Tabla 4.5 se presenta una síntesis con algunos de los más importantes resultados obtenidos en la simulación del proceso de destilación reactiva para hidrodesulfuración profunda de los compuestos azufrados refractarios presentes en el diesel: dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno.

Tabla 4.5 Resultados

compuesto	presión, atm.	Disolvente utilizado	a máx.	x , mín.	T (zona reactiva), K
Dibenzotiofeno	30	tetralina	2	$< 1 \times 10^{-12}$	714.1-719.1
	20	tetralina	5	$< 1 \times 10^{-6}$	671.2-682.1
	10	tetralina	100	0.000026	592.2-623.8
	10	nhexadecano	10	$< 1 \times 10^{-6}$	696.7-702.5
4-metildibenzotiofeno	30	tetralina	50	$< 1 \times 10^{-12}$	714.1-719.1
	10	tetralina	40	0.000022	592.2-623.8
	10	nhexadecano	100	$< 1 \times 10^{-6}$	696.7-702.5
4,6-dimetildibenzotiofeno	30	tetralina	90	$< 1 \times 10^{-12}$	714.1-719.2
	10	tetralina	300	0.00020	592.2-623.7
	10	nhexadecano	800	$< 1 \times 10^{-6}$	696.7-702.6

En esta Tabla se muestran las concentraciones (fracciones molares) mínimas calculadas de los compuestos azufrados respectivos para los mayores valores del factor de reacción-separación, a , utilizados en la simulación del proceso de destilación reactiva, y los intervalos de temperatura correspondientes a las zonas reactivas. Es importante observar un par de aspectos: i) que los intervalos de temperatura en los diferentes compuestos azufrados son análogos para una presión de operación dada, en virtud de que la mezcla reactiva en todos los casos es muy rica en disolvente, lo que suprime cualquier efecto de temperatura que pudiera deberse a la presencia de diferentes compuestos azufrados y ii) que algunas de las fracciones molares mínimas calculadas de los diferentes compuestos azufrados se

reportan en órdenes de magnitud (por ejemplo, $<1 \times 10^{-12}$), debido a la precisión establecida en el algoritmo de cálculo y a que, en la mayoría de los casos, estos compuestos no desaparecen completamente, como puede verificarse en los diagramas de fases reactivos ternarios.

4.6 Diseño conceptual de un proceso continuo de destilación reactiva para hidrodesulfuración profunda de diesel

El diseño conceptual de un proceso continuo de destilación reactiva para hidrodesulfuración profunda del diesel consiste en el planteamiento de una configuración básica de columna factible, cuyo fundamento se encuentra en el análisis de los mapas de curvas residuales y de los diagramas $x,y-T$ discutidos previamente y en el cumplimiento de los requerimientos operacionales y de diseño de destilación reactiva que satisfacen las condiciones de operación para hidrodesulfuración profunda del diesel.

4.6.1 Diseño de procesos de destilación reactiva

A diferencia de la simulación de procesos de destilación reactiva, el diseño de este tipo de procesos aplicados a diversos sistemas ha sido objeto de muy poca atención. En la simulación se especifican las variables de entrada y operación (composición, presión y temperatura de alimentación, presión de la columna, número de etapas, relación de reflujo, flujo de fondos o destilado, etc.); de esta manera, el trabajo consiste en resolver el modelo matemático para el conjunto de variables desconocidas (que pueden incluir la temperatura y los flujos de vapor y líquido en todas las etapas). Por otra parte, el diseño requiere de la especificación de variables de entrada y salida y la tarea a realizar es la determinación de la configuración óptima del proceso de destilación reactiva (por ejemplo, el número mínimo de etapas) y los parámetros de diseño óptimos (por ejemplo, relación de reflujo y localización de la alimentación óptimas) que permitan obtener la especificación de producto dada.

En términos del diseño de columnas de destilación reactiva, la mayor parte del trabajo existente en la literatura abierta se basa en el uso de las variables de composición transformadas de Doherty (Barbosa y Doherty, 1988; Doherty y Buzad, 1992, 1994, 1995; Espinosa y col, 1993, 1995, 1996; Ung y Doherty, 1995; Bessling y col, 1997). Particularmente, el trabajo de Espinosa y col., desarrolla herramientas gráficas para el diseño de columnas de destilación (el método de Ponchon-Savarit) basado en las variables de composición transformadas de Doherty.

En la aproximación al balance de masa por *elementos* propuesta por Pérez-Cisneros y col. (1997), se emplean herramientas gráficas tradicionales usadas en el diseño de columnas de destilación no reactivas, tales como los métodos de Ponchon-Savarit y Mc Cabe-Thiele (Pérez Cisneros, 1997; Sánchez-Daza y col., 2003 y Sánchez-Daza, 2004).

4.6.2 Sistemas reactivos ternarios

El diseño de sistemas reactivos que involucra tres *elementos* es más complejo que aquellos de dos *elementos*. Teóricamente se pueden construir diagramas reactivos de fases para cualquier número de *elementos* (sistemas reactivos multicomponentes); sin embargo, solamente se pueden representar gráficamente sistemas con un máximo de cuatro *elementos*. Para el diseño de columnas de destilación reactiva de mezclas binarias de *elementos* es suficiente el empleo de un método gráfico simple, tipo Mc Cabe-Thiele, en el que se incluya la información de la fase vapor. En el caso de mezclas ternarias de *elementos*, la composición en fase líquida se representa en un diagrama triangular (análogo al diagrama que se emplea en procesos de extracción líquido-líquido) en el que cada esquina del triángulo representa un *elemento* puro. El tetraedro tridimensional que se necesita para graficar una mezcla de cuatro elementos es difícil visualizar en una superficie plana y, finalmente, para representar mezclas con cinco o más *elementos* se requieren técnicas de la geometría analítica (Pérez Cisneros, 1997).

En los sistemas ternarios de *elementos* sin embargo, es posible explotar la información dada por los diagramas reactivos de fases y los mapas de curvas residuales de destilación reactiva ternarios para desarrollar herramientas gráficas que permitan establecer el diseño de una columna de destilación reactiva. Este diseño, desde luego, no puede ser tan exacto como el que se puede obtener para mezclas binarias de *elementos*; sin embargo, permitirá obtener una muy buena aproximación inicial para cualquier tarea de simulación rigurosa posterior.

En el caso de sistemas reactivos ternarios de *elementos*, específicamente, se pueden emplear las siguientes herramientas para el diseño de columnas de destilación reactiva:

- i. Diagramas reactivos de fases ternarios (a temperatura y presión constantes)
- ii. Mapas de curvas residuales de destilación reactiva y fronteras de separación reactiva.
- iii. Líneas de balance de masa por *elementos* y
- iv. Métodos etapa a etapa (p. ej. el método de Lewis y Matheson)

La idea básica en la aplicación de estas herramientas es la siguiente:

- a. A través de un diagrama reactivo de fases se puede obtener una visualización inicial acerca del efecto que imprimen los diferentes parámetros del modelo al comportamiento del sistema reactivo,
- b. mediante el cálculo de los mapas de curvas residuales de destilación reactiva así como de las fronteras de separación reactiva, se pueden conocer las diferentes regiones de separación reactiva y sus puntos límite,
- c. por medio de las líneas de balance de masa por *elementos* se obtienen las regiones factibles para las composiciones de elementos en el domo y los fondos de una columna, y finalmente

- d. el número de etapas reactivas y la localización óptima de la alimentación se pueden obtener a través del empleo de un método de cálculo etapa por etapa.

4.6.3 Esquema conceptual de una columna de destilación reactiva para hidrodesulfuración profunda de diesel

En términos generales, la representación matemática del proceso de destilación reactiva resulta en un modelo que tiene un comportamiento complicado, lo que se refleja en una alta no linealidad debida a las expresiones cinéticas y termodinámicas utilizadas, además de presentar multiplicidad de estados estacionarios, alto potencial de inestabilidad, alta sensibilidad a perturbaciones, etc.

Un estudio riguroso de sensibilidad paramétrica reflejado en los mapas de curvas residuales reactivas así como la variación de temperatura en el proceso de destilación reactiva por lotes, que no difiere significativamente con respecto a los tres diferentes compuestos azufrados modelados, indica la posibilidad de diseñar una columna que contenga una sola zona reactiva que permita la desulfuración de los compuestos azufrados más refractarios que se encuentran en el diesel previamente obtenido mediante el proceso convencional, y que puede ubicarse físicamente en la parte inferior de la columna, en donde además de la más alta temperatura existirán las mayores concentraciones de hidrógeno, si éste se alimenta por el fondo de la columna. El análisis de estos resultados conduce a un diseño preliminar de columna que consiste en una zona reactiva, empacada con el catalizador apropiado al tipo de compuestos azufrados predominante en la corriente a tratar.

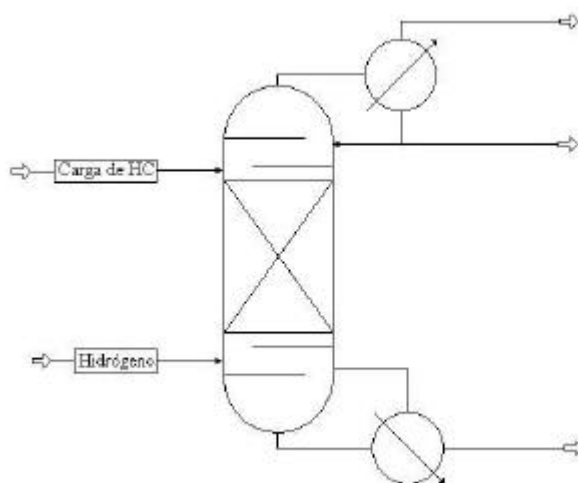


Figura 4.30.- Configuración tentativa de columna

La Figura 4.30 presenta una configuración tentativa de columna de destilación reactiva que considera todos los aspectos que han sido analizados en el presente trabajo. La columna presenta una sola zona reactiva, su presión de operación se puede establecer en 10 atm, la alimentación de diesel azufrado (HC) debe verificarse en la parte superior del lecho empacado, mientras que la alimentación de hidrógeno (H_2) se debe efectuar en la parte

inferior de la columna. Adicionalmente, partiendo de la base de que las simulaciones se llevaron a efecto con una relación hidrógeno/compuesto azufrado de 10, una proporción factible de alimentación H_2/HC puede ser hasta de 3.

Propuesta de columna de destilación reactiva.

Especificación	Características
Zona reactiva	Empacada con catalizador de HDT
Alimentación: HC	Parte superior del lecho
Alimentación: H_2	Fondo de la columna
Presión de operación	10 atm

Conclusiones

Un proceso reactivo perfecto para HDS profunda del diesel es aquel que permite la total eliminación del azufre en la mezcla líquida, sin afectar significativamente la composición y cantidad del producto resultante; sin embargo, los sistemas catalíticos convencionales con tecnología de reactores de lecho de goteo en una sola etapa utilizados generalmente en las plantas de hidrodesulfuración son capaces de reducir el contenido de azufre solamente hasta niveles de 250-500 ppm en virtud de las limitaciones que implica la verificación del proceso a altas presiones en corriente paralela.

Una parte importante de las limitaciones del proceso convencional es factible de superar mediante el retiro selectivo de ácido sulfhídrico presente en la fase reactiva; no obstante, para obtener mayores niveles de conversión, es necesario emplear tecnologías alternativas como las siguientes:

- Uso de catalizadores de nueva generación.- En la actualidad es posible obtener niveles menores de concentración de compuestos azufrados en los combustibles empleando *catalizadores de nueva generación* que presentan una mayor actividad para la eliminación de los compuestos refractarios.
- Desarrollo de procesos en dos etapas.- El proceso convencional se considera una primera etapa y es seguido por un proceso de oxidación del azufre, como se plantea en el Capítulo 1.
- Empleo de un proceso de destilación reactiva.- Proceso cuya estrategia principal consiste en la operación a contracorriente del sistema reactivo en equilibrio de fases a baja presión, lo que permite incrementar actividad y selectividad en los catalizadores y el retiro del ácido sulfhídrico producido de la fase líquida que inhibe la ruta reactiva de hidrogenólisis, principalmente.

Conclusiones

- Las alternativas operacionales y de diseño que ofrece el proceso de destilación reactiva propuesto incorporan las sugerencias y contribuciones que diversos autores han aportado para aproximar un proceso de hidrodesulfuración profunda del diesel en un reactor convencional.
- El modelo de construcción de mapas de curvas residuales reactivas propuesto para el análisis, simulación y diseño de un proceso de destilación reactiva por lotes para los compuestos refractarios contenidos en el diesel (dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno) nos permite conocer el nivel de remoción de éstos compuestos a diferentes condiciones de temperatura, presión, tipo de disolvente y masa de catalizador o rapidez de evaporación de la mezcla en el

recipiente de destilación, relacionada intrínsecamente con la política de calentamiento seguida en el proceso. Este modelo, adicionalmente, puede ser extendido para simular otros casos de destilación reactiva por lotes, por ejemplo, el proceso de producción de éter metilterbutílico a partir de isobuteno y metanol, mediante la adecuación de las propiedades críticas, el factor acéntrico y las expresiones cinéticas requeridas.

- La representación propuesta a través de elementos y su visualización en diagramas de fases reactivos ternarios así como el uso de los modelos cinéticos publicados en la literatura nos conducen a conocer la distribución del rendimiento de productos de reacción y la posibilidad de obtener concentraciones de los compuestos azufrados refractarios presentes en diesel a niveles más bajos de los que se obtienen actualmente.
- A partir de los resultados obtenidos en la simulación y análisis del proceso de destilación con reacción química simultánea por lotes y su análisis desarrollado en el capítulo 4, se puede verificar, como una muy importante conclusión, que el proceso propuesto de destilación reactiva para hidrodesulfuración profunda de los compuestos azufrados refractarios presentes en el diesel constituye un proceso alternativo viable para depurar significativamente la calidad del diesel que se obtiene mediante el proceso convencional actual, en términos del contenido de azufre.
- La visualización total del comportamiento del proceso de destilación reactiva por lotes para la hidrodesulfuración profunda de las *mezclas modelo* propuestas para simular la mezcla del diesel a través de los diagramas $x,y-T$ requiere de un gran esfuerzo de observación simultánea de un amplio conjunto de gráficos que representen el proceso completo así como su fragmentación en las diferentes zonas de interés para cada uno de los compuestos involucrados; por lo que los diagramas reactivos de fases por *elementos* propuestos y desarrollados en el presente trabajo constituyen esquemas prácticos de visualización que permiten, por una parte, determinar la factibilidad misma del proceso y por la otra comprender de manera integral la repercusión que manifiesta cualquier variación de los parámetros independientes (presión y factor de reacción- separación) así como del disolvente, sobre las variables del proceso, a través de la observación de modificaciones en las tendencias de las curvas residuales. Adicionalmente los mapas de curvas residuales (descritos aquí mediante diagramas de fases reactivos por *elementos*) constituyen una herramienta muy importante para el diseño conceptual de columnas de destilación reactiva.
- Los métodos basados en la teoría de contribución de grupos utilizados en el presente trabajo para el cálculo de propiedades, debido a su conceptualización y diseño, hacen posible la estimación de propiedades que, sin ser absolutamente certera, proporciona un alto grado de confiabilidad, lo que genera certidumbre en los resultados que se obtienen a través de la simulación del proceso de destilación reactiva que emplea estas propiedades.

- El proceso de destilación reactiva que se sugiere en el presente trabajo para la hidrodesulfuración profunda de los compuestos azufrados refractarios del diesel involucra el trabajo en intervalos de temperatura y presión que rebasan los rangos de validez establecidos en las expresiones empleadas para evaluar la cinética de las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación; sin embargo, en virtud de que la velocidad de reacción es una característica intrínseca de los sistemas referidos, que las concentraciones de los reactivos son considerablemente bajas y que las trayectorias reactivas calculadas no presentan variaciones significativas en sus tendencias, es posible asumir que la extrapolación de los intervalos de validez de los modelos cinéticos no repercute en el comportamiento de los diferentes sistemas reactivos.
- En los diagramas $x,y-T$ correspondientes a la zona reactiva en la simulación del proceso de hidrodesulfuración de cada una de las tres mezclas modelo con presiones y disolvente similares, se muestra que la temperatura del sistema es independiente del compuesto azufrado bajo tratamiento. Este comportamiento es completamente previsible en virtud de que las bajas concentraciones de compuesto azufrado presentes en cada mezcla reactiva disipa los posibles efectos de las diferencias en temperatura de ebullición que observan el dibenzotiofeno y los alquildibenzotiofenos. Por lo tanto, es posible esperar que la simulación de un proceso de destilación reactiva que contenga muy bajas concentraciones de los tres compuestos azufrados bajo estudio de manera simultánea presente un perfil de temperaturas en la zona reactiva completamente similar al de los tres casos tratados individualmente.
- La aportación más importante para el análisis, que se desarrolla en el presente trabajo, consiste en la visualización gráfica del proceso global a través de mapas de curvas residuales en diagramas de fases ternarios, cuyo fundamento se encuentra en la teoría del modelo químico. Este modelo permite representar las ecuaciones químicas a través de la interacción de los invariantes de reacción (átomos, moléculas o fragmentos, llamados *elementos*) lo que se traduce en la reducción del número de variables. El apoyo visual proporcionado por estos diagramas de fases permite analizar de manera sencilla, concreta y representativa el efecto que imprime cualquier modificación de las variables del proceso en el sistema multicomponente.
- La observación de los diferentes diagramas reactivos de fases ternarios que se presentan en el capítulo 4, y que se sintetizan en la Tabla 4.3, permite establecer y/o verificar las siguientes conclusiones acerca del comportamiento de los sistemas reactivos bajo estudio:

El comportamiento de los diversos sistemas reactivos considerando la ocurrencia simultánea de las dos rutas de reacción consigna, a través de los valores del parámetro de reacción-separación \mathbf{a} , conserva el orden de reactividad correspondiente al observado en el proceso convencional que utiliza reactores de lecho fijo.

Las tendencias que presentan los sistemas reactivos indican que la hidrogenólisis es la ruta reactiva más favorecida en los casos de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y 4-metildibenzotiofeno y, por el contrario, en el caso del 4,6-dimetildibenzotiofeno la ruta reactiva predominante es la hidrogenación.

La presión ejerce un efecto importante sobre la reactividad de los compuestos azufrados, consignado a través del significativo incremento en el parámetro α cuando la presión disminuye de 30 a 10 atmósferas; es decir, cuando se reduce la presión de operación en el destilador, disminuye la temperatura de ebullición y se incrementa la solubilidad del ácido sulfhídrico en la mezcla reactiva, lo que repercute en un sensible abatimiento de la reactividad.

Los dos disolventes empleados en las simulaciones son representativos del amplio espectro de hidrocarburos que forman la mezcla real de diesel: Tetralina ($C_{10}H_{12}$) y n-hexadecano ($C_{16}H_{34}$). Para la hidrodesulfuración a 10 atmósferas de presión, el incremento en el número de carbonos del disolvente corresponde con un incremento en la reactividad de los compuestos azufrados, lo que es más notorio en los casos del dibenzotiofeno y del 4,6-dimetildibenzotiofeno y se observa a través de la disminución del parámetro α . Asimismo, el incremento en el número de carbonos del disolvente aumenta la temperatura de ebullición de la mezcla reactiva, lo que, para la reacción del 4,6-dimetildibenzotiofeno, proporciona una energía adicional que favorece la ruta de hidrogenación, predominante en este caso.

- Un diseño conceptual viable para el proceso de destilación reactiva para hidrodesulfuración profunda del diesel, en los términos que el presente trabajo plantea, se fundamenta en la simulación del comportamiento que describen las *mezclas modelo*, que contienen los compuestos orgánicos azufrados más refractarios presentes en el diesel, cuando son tratadas con hidrógeno a contracorriente dentro de una columna de destilación equipada con un reactor catalítico de desulfuración, para producir ácido sulfhídrico. Este producto se retira de la fase líquida (reactiva) como consecuencia del proceso de destilación y posteriormente puede ser separado del destilado mediante un proceso adicional, en tanto que los fondos de la columna se fraccionan en mayor proporción que en el proceso convencional para formar un producto (diesel) con muy bajo contenido de azufre.

Apéndice A

Cálculo de propiedades termodinámicas empleando métodos de contribución de grupos

El método de Joback para estimación de propiedades, como la mayoría de los métodos de este estilo, considera a la variable P_i como una función de la suma de contribuciones de grupo, como se muestra en la ecuación A.1 truncada en uno o dos términos

$$P_i = a_0 + a_1 \sum n_{i,j} \Delta_j + a_2 \left(\sum n_{i,j} \Delta_j \right)^2 + \dots \quad \text{A.1}$$

en donde $n_{i,j}$ es el número de veces que aparece el grupo j en el compuesto i , Δ_j es el valor de la j -ésima contribución de grupos y la variable P_i puede ser la misma propiedad a estimar o un parámetro que debe insertarse en otro modelo o una función de la propiedad física diseñada para mejorar el ajuste del modelo.

Ejemplo A.1: Estimación de la temperatura crítica T_c del Dibenzotiofeno

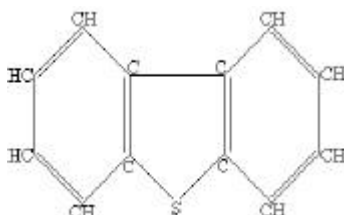


Figura A.1 Estructura del Dibenzotiofeno

En la Figura A.1 se muestra una estructura general de la molécula de dibenzotiofeno en donde se ubican claramente 3 grupos diferentes y su frecuencia de aparición: el grupo $=CH$ que aparece 8 veces, el grupo $=C$ presente 4 veces y el grupo $-S-$ que aparece una sola vez en el anillo tiofénico de la molécula.

La estimación de la temperatura crítica del compuesto por el método de Joback requiere de la previa evaluación de la temperatura de ebullición T_b . La expresión propuesta para estimar T_b es:

$$T_b = 198.00 + \sum n_{i,j} \Delta_j \quad \text{A.2}$$

mientras que, para estimar T_c se emplea la siguiente ecuación:

$$T_c = \frac{T_b}{0.584 + 0.965 \sum n_{i,j} \Delta_j - (\sum n_{i,j} \Delta_j)^2} \quad \text{A.3}$$

En la Tabla A.1 se muestra una lista del tipo y número de grupos presentes en la molécula del dibenzotiofeno así como los valores que Joback (1984) y Joback y Reid (1985) asignan a la contribución de cada uno de los grupos para estimar la temperatura de ebullición y la temperatura crítica.

TABLA A.1 Grupos y contribución para estimar T_b y T_c del dibenzotiofeno			
Grupo (j)	Frecuencia ($n_{DBT,j}$)	Contribución (D_j) T_b	Contribución (D_j) T_c
=CH	8	31.01	0.0082
=C	4	26.73	0.0143
-S-	1	52.10	0.0019

Con los valores de la Tabla A.1 y las ecuaciones A.2 y A.3, se estiman las temperaturas de ebullición y crítica para el dibenzotiofeno, resultando:

$$T_b = 198.00 + 8(26.73) + 4(31.01) + (52.10) = 587.98^\circ K$$

$$T_c = \frac{587.98}{0.584 + 0.965[8(0.0082) + 4(0.0143) + (0.0019)] - [8(0.0082) + 4(0.0143) + (0.0019)]^2} = 853.65^\circ K$$

Apéndice B

Regla de las fases para sistemas reactivos y equilibrio líquido-vapor

Considere un sistema en N_f fases con un número N de componentes identificables, entonces el número de variables intensivas está determinado de la manera siguiente

$N-1$ fracciones mol en cada una de las fases:	$N_f(N-1)$
Temperatura y presión en cada fase:	$2N_f$
Número total de variables:	$N_f(N+1)$

El equilibrio, en donde ocurre la igualdad de temperatura, presión y potenciales químicos entre todas las fases, nos permite obtener el siguiente número de ecuaciones

Igualdad en temperatura:	N_f-1
Igualdad en presión :	N_f-1
Igualdad en potenciales químicos:	$N(N_f-1)$

Adicionalmente se tienen las ecuaciones correspondientes al equilibrio químico y que tienen la siguiente forma

$$\sum_{i=1}^N n_{i,j} m_i^s = 0; \quad j=1,2,\dots,R \quad \text{B.1}$$

en donde $n_{i,j}$ se refiere al coeficiente estequiométrico correspondiente al compuesto i en la reacción j , R es el número de reacciones químicas independientes y m_i^s es el potencial químico del compuesto i en la fase s . En ciertos casos será necesario tomar en cuenta la adición de S ecuaciones que representen otras restricciones de carácter estequiométrico; como el requerimiento de neutralidad eléctrica en sistemas electrolíticos, que conduce a una ecuación adicional relativa a la concentración de iones.

Por lo tanto, el número total de ecuaciones que involucran variables intensivas es

$$(N+2)(N_f-1) + R + S \quad \text{B.2}$$

y el número de grados de libertad para el sistema reactivo en equilibrio será:

$$F = 2 - N_f + N - R - S \quad \text{B.3}$$

Por otra parte, la regla de las fases para un sistema no reactivo de N componentes y N_f fases está dado por la ecuación

$$F = 2 + N - N_f \quad \text{B.4}$$

La comparación de las ecuaciones B.3 y B.4 permite simplificar la regla de las fases para sistemas reactivos de N componentes, N_f fases, R reacciones y S restricciones estequiométricas a la forma

$$F = 2 - N_f + M \quad \text{B.5}$$

en donde

$$M = N - R - S \quad \text{B.6}$$

Se ha demostrado que M es, de hecho, el número mínimo de compuestos que deben estar presentes con el propósito de obtener un sistema que contenga N especies químicas (Denbigh, 1966). Es decir, que el sistema reactivo siempre puede obtenerse a partir de sus M *elementos* constitutivos independientes; es preciso notar que estos *elementos* pueden ser átomos, moléculas o grupos (radicales) y no necesariamente elementos “naturales”. Por lo tanto, el único problema que queda por resolver para la aplicación de la ecuación B.6 es la determinación del número de reacciones químicas independientes R .

Determinación de M . Es claro que, cuando se conoce el número N de componentes y el número R de reacciones independientes, la ecuación B.6 nos permite calcular el número M de *elementos* independientes; sin embargo, cuando se desconoce el número de reacciones químicas independientes es necesario desarrollar un procedimiento alternativo para la determinación de M .

Considere un sistema de N especies químicas en equilibrio que contienen NE elementos “naturales” (por ejemplo, C, H, S, *etc.*), cada especie puede representarse por la siguiente fórmula química

$$\mathbf{x}_i = \prod_{j=1}^{NE} (e_j)_{a_{j,i}} \quad \text{B.7}$$

en donde \mathbf{x}_i representa la especie o componente i , e_j es el símbolo del elemento “natural” j y $a_{j,i}$ representa el número de átomos del elemento “natural” j en la especie i .

	\mathbf{x}_1	...	\mathbf{x}_i	...	\mathbf{x}_N
e_1	$a_{1,1}$...	$a_{1,i}$...	$a_{1,N}$
⋮	⋮		⋮		⋮
e_j	$a_{j,1}$...	$a_{j,i}$...	$a_{j,N}$
⋮	⋮		⋮		⋮
e_{NE}	$a_{NE,1}$...	$a_{NE,i}$...	$a_{NE,N}$

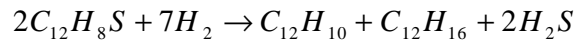
La matriz estequiométrica del sistema A_e se construye a partir de los coeficientes $a_{j,i}$, en forma tal que los N compuestos involucrados en las reacciones químicas representan las columnas y los NE elementos “naturales” contenidos en tales compuestos representan los renglones

Finalmente, de acuerdo con Amundson (1966), el rango r de esta matriz estequiométrica es igual a la suma del número M de *elementos* independientes y el número S de restricciones estequiométricas

$$r = M + S \quad \text{B.8}$$

Ejemplo B.1: Determinación de M y R para la hidrosulfuración de dibenzotiofeno

Determine el número M de elementos independientes y el número R de reacciones químicas independientes en el sistema reactivo en equilibrio para hidrosulfuración de *dibenzotiofeno*



En la reacción general de hidrosulfuración del dibenzotiofeno se encuentran 5 especies químicas (*DBT*, H_2 , *Bf*, *ChB* y H_2S) que incluyen 3 elementos “naturales” (C , H y S). Para este sistema la matriz estequiométrica A_e es:

	<i>DBT</i>	H_2	<i>Bf</i>	<i>ChB</i>	H_2S
C	24	0	12	12	0
H	16	14	10	16	4
S	2	0	0	0	2

Escalonando la matriz estequiométrica mediante operaciones con renglones se obtiene que el rango $r = 3$, y dado que la reacción química general representada por esta matriz no contiene restricciones estequiométricas, es decir, $S = 0$, obtenemos que el número de *elementos* independientes es

$$M = r = 3$$

	<i>DBT</i>	H_2	<i>Bf</i>	<i>ChB</i>	H_2S
C	1	0	0	0	1
H	0	1	0	3/7	4/7
S	0	0	1	1	-2

adicionalmente, mediante el empleo de la ecuación B.6 con el número de especies químicas involucradas en el sistema ($N = 5$), el número R de reacciones químicas independientes es:

$$R = N - M = 2$$

El número de reacciones químicas independientes que ocurren en el proceso de hidrosulfuración del dibenzotiofeno calculado a través de la aplicación de la regla de las

fases para el sistema reactivo coincide plenamente con la aseveración formulada por diversos investigadores (Houalla y col., 1978; Broderick y Gates, 1981; por ejemplo) acerca de que el análisis experimental de este proceso sugiere la verificación de dos reacciones independientes: hidrogenólisis e hidrogenación.

Equilibrio líquido-vapor

Considerando una mezcla líquida con fracciones molares (x_1, x_2, \dots, x_N) a presión p y temperatura T en equilibrio con una mezcla de vapor con fracciones molares (y_1, y_2, \dots, y_N), las ecuaciones de equilibrio de fases estarán dadas por

$$\begin{aligned} \hat{f}_1^v &= \hat{f}_1^l & o & & \mathbf{f}_1^v y_1 &= \mathbf{f}_1^l x_1 \\ \hat{f}_2^v &= \hat{f}_2^l & o & & \mathbf{f}_2^v y_2 &= \mathbf{f}_2^l x_2 \\ & \vdots & & & \vdots & \\ \hat{f}_N^v &= \hat{f}_N^l & o & & \mathbf{f}_N^v y_N &= \mathbf{f}_N^l x_N \end{aligned} \quad \text{B.9}$$

de tal manera que las constantes de distribución líquido-vapor, K_i , se pueden obtener a través de las siguientes expresiones:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{f}_i^v}{\hat{f}_i^l}; \quad i = 1, 2, \dots, N \quad \text{B.10}$$

Para calcular los coeficientes de fugacidad en las fases líquida y vapor para la mezcla reactiva dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno o 4,6-dimetildibenzotiofeno, Hidrógeno y sus respectivos productos de hidrodesulfuración se puede emplear una función de partición o su equivalente, en nuestro caso, una ecuación de estado. El método de las ecuaciones de estado es una de las técnicas de más útiles que se emplean en la práctica de la ingeniería química para modelar el equilibrio de fases en sistemas multicomponentes (Prausnitz y col., 1986). Este método involucra el empleo de una sola ecuación de estado para representar todas las fases fluidas; por lo que en el caso del equilibrio líquido vapor, se debe asumir que la ecuación seleccionada sea válida para reproducir el comportamiento de la mezcla en ambas fases.

Ecuación de estado

Aunque no se dispone actualmente de una ecuación de estado capaz de representar de manera exacta y puntual el comportamiento de todas las fases fluidas, existe sin embargo una amplia gama de ecuaciones de estado que representan de manera razonable el comportamiento de equilibrio líquido-vapor de una gran cantidad de mezclas, entre estas expresiones se encuentra la modificación de Stryjek-Vera (1986) a la ecuación de estado de Peng-Robinson (1976), llamada ecuación de estado PRSV.

La ecuación de estado PRSV ha demostrado ser congruente en la reproducción del comportamiento experimental de equilibrio líquido-vapor de una amplia variedad de

sistemas (Stryjek y Vera, 1986a, 1986b); la mayoría de estos sistemas son reproducidos en forma apropiada a través de empleo de una regla de mezclado convencional de un parámetro binario, sin embargo, en el caso de sistemas que contienen compuestos polares asociados o no asociados e hidrocarburos saturados, es necesario emplear una regla de mezclado de dos parámetros binarios.

La ecuación de estado PRSV presenta una forma esencialmente similar a la propuesta por Peng y Robinson (1976):

$$p = \frac{R_g T}{v - b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad \text{B.11}$$

En donde v es el volumen molar, R_g es la constante universal de los gases y los parámetros de componente puro a y b que aparecen en la ecuación se definen, de acuerdo con Stryjek y Vera (1986), en la forma siguiente:

$$a_{ii} = a_i \left[\frac{0.477235 R_g^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \right]$$

$$b_{ii} = \frac{0.077796 R_g T_{ci}}{P_{ci}}$$

$$a_i = \left[1 + k_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right) \right]^2$$

$$k_i = k_{0i} + k_{1i} \left(1 + \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right) \left(0.7 - \frac{T}{T_{ci}} \right)$$

$$k_{0i} = 0.378893 + 1.4897153w_i - 0.1713184w_i^2 + 0.0196554w_i^3$$

y k_{1i} es un parámetro característico de componente puro

En donde T_{ci} , P_{ci} y w_i corresponden con las propiedades de temperatura y presión críticas y el factor acéntrico de componente puro, respectivamente. Para las mezclas involucradas en nuestro sistema reactivo se emplean las siguientes reglas convencionales de mezclado combinadas:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad \text{B.12}$$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij}$$

en donde x_i, x_j se refiere a la fracción mol de componentes i y j , respectivamente, y los parámetros binarios a_{ij} y b_{ij} se calculan en la forma siguiente

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii}a_{jj}}(1 - k_{ij}); \quad b_{ij} = \left[\frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \right] \quad \text{B.13}$$

siendo k_{ij} otro parámetro binario cuyo valor representará la interacción de moléculas de compuesto i con moléculas de compuesto j .

Los coeficientes de fugacidad para cada componente i en las fases vapor y líquida se calculan entonces a través de las siguientes expresiones:

$$\ln \hat{f}_i^v = \frac{1}{R_g T} \int_{V^v}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i^v} \right)_{T, V, n_j^v \neq i} - \frac{R_g T}{V^v} \right] dV - \ln \frac{P V^v}{n_T^v R_g T} \quad \text{B.14}$$

$$\ln \hat{f}_i^l = \frac{1}{R_g T} \int_{V^l}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i^l} \right)_{T, V, n_j^l \neq i} - \frac{R_g T}{V^l} \right] dV - \ln \frac{P V^l}{n_T^l R_g T} \quad \text{B.15}$$

en donde V^v y V^l representan el volumen total, n_i^v y n_i^l el número de moles de componente i y n_T^v y n_T^l el número de moles totales en cada una de las fases, vapor y líquido, indicadas por el superíndice correspondiente.

El empleo de las ecuaciones B.14 y B.15 requiere de una ecuación de estado confiable para todo el intervalo posible de fracciones molares en este sistema a temperatura T y para un intervalo de densidad entre 0 y $(n_T/V)^l$, esta última condición es necesaria porque la integral en la ecuación B.15 se debe evaluar desde la condición de gas ideal (volumen infinito) hasta la densidad de líquido saturado.

Apéndice C

Cálculo de fracciones molares de componente a partir de fracciones de elemento conocidas

Para obtener los valores de las fracciones molares (libres de disolvente) de cada *componente* presente en la mezcla reactiva en un punto dado del diagrama reactivo de fases, con fracciones de *elemento*, o coordenadas

$$(W_A, W_B, W_C)$$

conocidas, se efectúa un reordenamiento de la ecuación 3.26

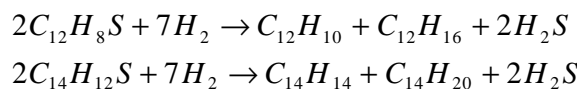
$$W_j = \frac{E_j}{E_T} = \frac{L \sum_{i=1}^N A_{j,i} x_i}{L \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N A_{k,i} x_i} = \frac{\sum_{i=1}^N A_{j,i} x_i}{\sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N A_{k,i} x_i} \quad 3.26$$

y, con el apoyo de la ecuación 2.41 (suma de fracciones molares de los compuestos en fase líquida),

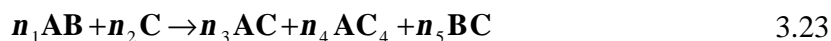
$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad 2.41$$

se desarrolla un procedimiento inverso al que relaciona las fracciones de *elemento* con las fracciones molares de los componentes.

Para los casos de la reacción de hidrosulfuración de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, ilustrados por la primera y tercera parte de la ecuación 2.2



en los que se construye el siguiente esquema análogo, en términos de *elementos*



se obtienen las siguientes expresiones para calcular las fracciones de *elementos* normalizadas o libres de disolvente (Ejemplo 3.4, Tabla 4.2):

$$W_A = \frac{2x_1 + x_3 + x_4}{2(2x_1 + x_3 + 2x_5) + 7x_2 + 5x_4}$$

$$W_B = \frac{2x_1 + 2x_5}{2(2x_1 + x_3 + 2x_5) + 7x_2 + 5x_4}$$

$$W_C = \frac{7x_2 + x_3 + 4x_4 + 2x_5}{2(2x_1 + x_3 + 2x_5) + 7x_2 + 5x_4}$$

Sin embargo, como la suma de estas fracciones de elemento (libres de disolvente) debe ser la unidad

$$W_A + W_B + W_C = 1$$

una de las ecuaciones anteriores es combinación lineal de las otras dos, por lo que para la solución del problema inverso solamente se dispone de dos ecuaciones.

Así como ocurre con las fracciones de *elemento*, la suma de las fracciones molares libres de disolvente de los compuestos presentes en la mezcla reactiva es la unidad, por lo que es posible construir el siguiente sistema de tres ecuaciones con cinco incógnitas

$$2(2W_A - 1)x_1 + 7W_A x_2 + (2W_A - 1)x_3 + (5W_A - 1)x_4 + 4W_A x_5 = 0$$

$$2(2W_B - 1)x_1 + 7W_B x_2 + 2W_B x_3 + 5W_B x_4 + 2(2W_B - 1)x_5 = 0$$

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 = 1$$

cuya solución se obtiene en función de dos parámetros, en la forma siguiente:

$$x_1 = \frac{7W_B}{10W_A - 7W_B + 2} + \frac{3W_B}{10W_A - 7W_B + 2} x_4 - \frac{10W_A + 3W_B + 2}{10W_A - 7W_B + 2} x_5$$

$$x_2 = \frac{2 - 4W_A}{10W_A - 7W_B + 2} - \frac{3(2W_A - W_B)}{10W_A - 7W_B + 2} x_4 - \frac{4(1 - W_B)}{10W_A - 7W_B + 2} x_5$$

$$x_3 = \frac{14(W_A - W_B)}{10W_A - 7W_B + 2} - \frac{4W_A - W_B + 2}{10W_A - 7W_B + 2} x_4 - \frac{3(3W_B + 2)}{10W_A - 7W_B + 2} x_5$$

Como se podrá observar, en el caso de las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, la solución del sistema de ecuaciones se puede representar en términos del vector:

$$\vec{X} = \vec{r} + \vec{s}x_4 + \vec{t}x_5$$

en donde:

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} \frac{7W_B}{10W_A - 7W_B + 2} \\ \frac{2 - 4W_A}{10W_A - 7W_B + 2} \\ \frac{10W_A - 7W_B + 2}{14(W_A - W_B)} \\ \frac{10W_A - 7W_B + 2}{10W_A - 7W_B + 2} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{s} = \begin{pmatrix} \frac{3W_B}{10W_A - 7W_B + 2} \\ \frac{3(2W_A - W_B)}{10W_A - 7W_B + 2} \\ \frac{10W_A - 7W_B + 2}{4W_A - W_B + 2} \\ \frac{10W_A - 7W_B + 2}{10W_A - 7W_B + 2} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{t} = \begin{pmatrix} \frac{10W_A + 3W_B + 2}{10W_A - 7W_B + 2} \\ \frac{4(1 - W_B)}{10W_A - 7W_B + 2} \\ \frac{10W_A - 7W_B + 2}{3(3W_B + 2)} \\ \frac{10W_A - 7W_B + 2}{10W_A - 7W_B + 2} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Bibliografía y referencias

Abufares A. A. and Douglas P. L., *Mathematical modelling and simulation of an MTBE catalytic distillation process using SPEEDUP and ASPENPLUS*, Trans. IChemE. **73A** pp. 3 (1995)

Agreda V. H., Partin L. R. and Heise W. H., *High-purity methyl acetate via reactive distillation*, Chem. Eng. Prog. **86** pp. 40 (1990)

Amundson N. R., *Mathematical methods in chemical engineering. Matrices and their applications*, Prentice-Hall Englewood Cliffs, N. J. (1966)

Arco's EC Diesel Dominates CARB Advisory Discussion, Diesel Fuel News, p.5, (1999)

Argonne National Laboratories, <http://www.itd.anl.gov/techtour/desulfur.html>, 2001

Barbosa D. & Doherty M. F., *The simple distillation of homogeneous reactive mixtures*, Chem. Eng. Sci. **43** pp. 41 (1988)

Breyse M., Djéga-Mariadassou G., Pessayre S., Geantet, C., Vrinat M., Pérot M. and Lemaire M., *Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges*, Catalysis Today **84**, pp. 129-138 (2003)

Broderick D. H. and Gates B. C., *Hydrogenolysis and hydrogenation of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/g-Al₂O₃: The reaction kinetics*, AIChE J., **27** (4) pp. 663 (1981).

CDTech Company (ABB-Lummus), <http://www.abb.se/>, 2000

Cheng Z. M., Fang X. C., Zeng R. H., Han B. P., Huang L. and Yuan W. K., *Deep removal of sulfur and aromatics from diesel through two-stage concurrently and countercurrently operated fixed-bed reactors*, Chem. Eng. Sci. **59**, pp. 5465-5472 (2004)

Choi K. H., Kunisada N., Korai Y., Mochida I., and Nakano K., *Facile ultra-deep desulfurization of gas oil through two-stage or -layer catalyst bed*, Catalysis Today, **86**, pp. 277-286 (2003)

Choi K. H., Sano Y., Korai Y., and Mochida I., *An approach to the deep hydrodesulfurization of light cycle oil*, Applied Catalysis B: Environmental, **53**, pp. 275-283 (2004)

Da Costa P., Potvin C., Manoli J. M., Lemberon J. L., Pérot G. and Djéga-Mariadassou G., *New catalysts for deep hydrotreatment of diesel fuel. Kinetics of 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over alumina-supported molybdenum carbide*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **184** pp. 323-333 (2002)

Denbigh, K., *The principles of chemical equilibrium*, Chapter 5, Cambridge University Press, London, U. K. (1966)

Energy Information Administration (EIA), Office of Integrated Analysis and Forecasting, *The transition to ultra-low-sulfur diesel fuel: Effects on prices and supply*, U.S. Department of Energy, Washington D.C. 20585, pp. 13-22 (2001)

Furimsky E., *Selection of catalyst and reactors for hydroprocessing*, Applied Catalysis: A: General **171**, pp. 177-206 (1988).

Gates B. C. and Topsoe H., *Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene*, Polyhedron **16** pp. 3213-3217 (1997)

Gerritson, L. A., Stoop, F., Low, P., Townsend, D., Waterfield, D., and K. Holdes, *Production of Green Diesel in the Amoco Refineries*, Presented at the WEFA Conference, Berlin, Germany (2000)

Girgis M.J., and B.C. Gates, *Reactivities, reaction networks, and kinetics in high pressure catalytic hydroprocessing*, Ind. Eng. Chem. Res., **30** pp 2021-2058 (1991)

Groten W. A. and Loescher M. E., *Catalytic Distillation Technologies (CDTech) US Patent* No. 6,416,659 B1, July 9, (2002)

Heidemann R. A. and Khalil A. M., *The calculation of critical points*, AIChE J., **26** pp. 769-779 (1980)

Hidalgo-Vivas A. and Towler G.P., *Distillate hydrotreatment by reactive distillation*, Presented at AIChE Annual Meeting, November (1998).

Houalla M., Nag N. K., Sapre A. V., Broderick, D. H. and Gates, B. C., *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃: The reaction network*, AIChE J., **24** (6), pp. 1015-1021 (1978).

Joback, K.G., *A unified approach to physical property estimation using multivariate statistical techniques*, MSc. Thesis, B.E. Stevens Institute of Technology, Massachusetts Institute of Technology (1984).

Joback, K. G. and Reid, R. C., *Estimation of pure-component properties from group contribution*, Chem. Eng. Commun. **57** pp. 223-243 (1987)

Keyes, D.B., *Esterification process and equipment*, Ind. Engng. Chem. **24** pp. 1096 (1932)

Knudsen K.G., Cooper B.H. and Topsoe, H., *Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel*, Applied Catalysis:General **189**, 205-215 (1999).

Krishna R., *Reactive separations: more ways to skin a cat*, Chem. Eng. Sci., **57** pp. 1491-1504 (2002)

Ma X. L., Sakanishi K. and Mochida I., *Three-stage deep hydrodesulfurization and decolorization of diesel fuel with CoMo and NiMo catalysts at relatively low-pressure*, Fuel **73** pp. 1667-1671 (1994)

Manoli J. M., Da Costa P., Brun M., Vrinat M., Maugé F. and Potvin C., *Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over promoted (Ni, P) alumina-supported molybdenum carbide catalysts: activity and characterization of active sites*, J. Catal. **221** pp. 365-377 (2004)

Marrero J., Gani R., *Group-contribution based estimation of pure component properties*, Fluid Phase Equilib. **183-184** pp. 183-208 (2001)

Melles, S., *"The conceptual design of reactive distillation columns"* ; Shell Research and Technology Center, Amsterdam, 1996

Michelsen M. L., *The isothermal flash problem. Part 1. Stability*, Fluid Phase Equilib. **9** pp. 1-19 (1982)

Michelsen M. L. and Mollerup J. M., *Thermodynamic Models: Fundamentals and Computational Aspects*, Tie-Line Publications (2004)

Monroy R., Pérez-Cisneros E. S. and Alvarez J., *A robust PI control configuration for a high-purity ethylene glycol reactive distillation column*, Chem. Eng. Sci. **55** pp. 4925 (2000)

Ojeda-Nava J. A., and Krishna R., *In-situ stripping of H₂S in gasoil hydrodesulphurization. Reactor design considerations*, Trans IChemE. Part A. Chem.Eng. Res. & Des. **82**(A2), pp. 208-214 (2004)

Orellana Henríquez J y Granados Aguilar A. S., *Cálculo de límite de estabilidad y puntos críticos en sistemas multicomponentes utilizando ecuaciones de estado*, Tesis de Licenciatura, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Puebla (1985)

Peng D. Y. and Robinson D. B., *A new two constant equation of state*, Ind. Eng. Chem. Fundam. **15** pp. 59-64 (1976)

Pérez-Cisneros E.S., Gani R. and Michelsen M. L, *Reactive separation systems-I. Computation of physical and chemical equilibrium*, Chem. Eng. Sci., **52** (4), pp. 527-543 (1997).

Pérez-Cisneros E.S., *Modeling, design and analysis of reactive separation processes*, Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark (1997).

Perez-Cisneros E.S., Granados-Aguilar, A. S., Huitzil-Melendez, P. and Viveros-Garcia, T., *Design of a reactive distillation process for ultra-low sulfur diesel production*, in: Proceedings of ESCAPE-12 vol. **10** pp. 301-306 (2002).

Podrebarac G. G., Gildert G. R. and Groten W. A., *Catalytic Distillation Technologies* (CDTech) **US Patent** No. 6,303,020 B1, October 16, (2001)

Prausnitz J. M., Lichtenthaler R. N. and de Azevedo E. G., *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*, 2nd Ed. Prentice-Hall Englewood Cliffs (1986)

Reid R. C., Prausnitz J. M. and Poling B. E., *The properties of gases and liquids* 4a. Ed. Mc Graw-Hill New York (1987)

Sakanishi K., Ando, M., Abe S. and Mochida I., *Extensive hydrodesulfurization of diesel fuel through catalytic two-stage hydrotreatment*, J. Jpn. Pet. Inst. **34** pp. 553 (1991)

Sakanishi K., Ando, M., Abe S. and Mochida I., *Extensive hydrodesulfurization of diesel fuel through catalytic two-stage hydrotreatment. Part 2. Influence of reaction pressure on desulfurization and reactivities of refractory sulfur compounds*, J. Jpn. Pet. Inst. **35** pp. 403 (1992)

Sánchez-Daza, O., Bek-Pedersen, E., Pérez-Cisneros, E. S. and Gani, R., *Graphical and stage-to-stage methods for reactive distillation design*, AIChE J. 49, 11, pp. 2822 (2003)

Sánchez-Daza, O., *Diseño de procesos de destilación reactiva. Una nueva metodología basada en el concepto de elemento*, Tesis de Doctorado en Ciencias, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México, D.F. (2004)

Saito, S., Michishita, T. and Maeda, S., *Separation of meta- and para-xylene mixture by distillation accompanied by chemical reactions*, J. Chem. Eng. Jpn., **4**, pp. 37 (1971)

Shafi R. and Hutchings G. J., *Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview*, Catalysis Today **59** pp. 423-442 (2000)

Smith L. A. and Huddleston M. N., *New MTBE Design now commercial*, Hydrocarbon Process, **3**, pp. 121 (1982)

Solokhin A. V. and Blagov S. A., *Reactive-distillation is an advanced technique of reaction process operation*, Chem. Eng. Sci., 51 (11) pp. 2559-2564 (1996)

Song C., and Ma X., *New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization*, Applied Catalysis B: Environmental, **41**, pp. 207-238 (2003)

Song, C. *An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel*, Cat. Today., **86** pp. 211-263 (2003)

Stryjek R. and Vera J. H., *PRSV- An improved Peng-Robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures*, The Can. Journal of Chem. Eng., **64**, pp 334-340, (1986)

Takatsuka T., Inoue S. and Wada Y., *Deep hydrodesulfurization process for diesel oil*, Catalysis Today **39** pp. 69-75 (1997)

Taylor R. and Krishna, R., *Modeling reactive distillation*, Chem. Eng. Sci. **55**, 5183 (2000).

Thiel C., Sundmacher K. and Hoffmann U., *Synthesis of ETBE: Residue curve maps for the heterogeneously catalyzed reactive distillation process*, Chem. Eng. J., **66** pp. 181-191 (1997)

Topsoe H., Hinnemann B., Norskov J. K., Lauritsen J. V., Besenbacher F., Hansen P. L., Hytoft G., Egeberg R. G. and Knudsen K. G., *The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts*, Catalysis Today **107-108** pp. 12-22 (2005)

Ung, S. and Doherty, M. F. *Vapour-liquid phase equilibrium in systems with multiple chemical reactions*, Chem. Eng. Sci., **50** pp. 23 (1995a)

Ung, S. and Doherty, M. F. *Necessary and sufficient conditions for reactive azeotropes in multi-reaction mixtures*, AIChE, J., **41** pp. 2383 (1995b)

Van der Linde, B., Menon, R., Dave, D., and S. Gustas, *SynTechnology: An Attractive Solution for Meeting Future Diesel Specifications*, Presented at the Asian Refining Technology Conference, ARTC (1999)

Van Hasselt B.W., Lebens, P.J.M., Calis, H.P.A., Kapteijn, F., Sie, S.T. Moulijn, J.A., and van den Bleek, C.M., *A numerical comparison of alternative three-phase reactors with a conventional trickle-bed reactor. The advantages of countercurrent flow for hydrodesulfurization*, Chem. Eng. Sci. **54**, 4791 (1999).

Van Looij F., van der Laan P., Stork W. H.J., Di Camillo D. J. and Swain J., *Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel*, Applied Catalysis A: **170**, pp. 1-12 (1998).

Vanrysselberghe, V., Gall R. L., and Froment G. F., *Hydrodesulfurization of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on a CoMo/g-Al₂O₃ catalyst: Reaction network and kinetics*, Ind. Eng. Chem. Res., **37** pp. 1235 (1998).

Venimadhavan G., Buzad G., Doherty M. F. and Malone M. F., *Effect of kinetics on residue curve maps for reactive distillation*, AIChE, J., **40**(11) pp. 1814-1824 (1994)

Viveros-Garcia, T., Ochoa-Tapia J. A., Lobo-Oehmichen R., de los Reyes-Heredia J. A. and Pérez-Cisneros E. S., *Conceptual design of a reactive distillation process for ultra-low sulfur diesel production*, Chem. Eng. J. **106**, pp. 119-131 (2005).

Whitehurst D. D., Isoda T. and Mochida I., *Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of polyaromatic sulfur compounds*, *Advances in Catalysis* **42**, pp. 345-471 (1998)