



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA.**

FACULTAD DE QUÍMICA

**COMPARACIÓN DE LOS MODELOS DE EQUILIBRIO
Y NO EQUILIBRIO PARA UNA HDS.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

QUÍMICA - PROCESOS

P R E S E N T A :

JORGE ERNESTO MARTINEZ FLORES

TUTOR:

ING. CELESTINO MONTIEL MALDONADO

2010





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.

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco principalmente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado durante mis estudios e investigaciones de la maestría.

RESUMEN.

En el siglo XXI, resulta inadecuado diseñar y operar equipos sin aprovechar las herramientas que nos ofrece el desarrollo tecnológico, pues al no controlar los costos en forma adecuada ni utilizar la energía de manera óptima y eficaz se generan gastos innecesarios además de que en estos tiempos los procesos se deben volver lo más ecológicos posibles para lograr cumplir las normas y leyes de protección al medio ambiente.

Una de las herramientas tecnológicas desarrolladas para este fin es la destilación reactiva, que surge como una opción alterna a los procesos químicos en donde primero se lleva a cabo la reacción y luego los productos son separados de la mezcla mediante destilación.

Con el fin de poner en práctica las herramientas propias del desarrollo tecnológico surge la necesidad de evaluar los procesos existentes con la finalidad de buscar alternativas tanto en su diseño como operación, con la finalidad solucionar las problemáticas ambiental y económica.

Para la tesis que se presenta a continuación se busca evaluar los diseños de una planta de Hidrodesulfuración, donde se ha implementado la destilación reactiva como proceso unitario principal para llevar a cabo dicha tarea.

Para lo cual se presenta en una breve introducción de la destilación reactiva, su desarrollo y aplicaciones; para tal motivo es necesario tener bien claros los conceptos de etapa en equilibrio y no equilibrio, en el primer caso se considera que los flujos de vapor y del líquido que abandonan las etapas alcanzan el equilibrio, mientras que para el segundo caso no.

Cuando se modela un sistema con el concepto de etapa en no equilibrio es necesario calcular los coeficientes de transferencia de materia, para estos casos es posible utilizar las ecuaciones de Maxwell-Stefan o la ley de Fick, además de los coeficientes de transferencia de masa para calcular el flux difusivo turbulento cuando no es factible describir matemáticamente las condiciones del sistema, con los cuales se calculan los coeficientes de transferencia de materia en función de otras propiedades relativamente más sencillas de medir.

INDICE.

1. Introducción	5
2. Modelo de etapa en equilibrio	8
3. Modelo de etapa en no equilibrio	12
3.1 Modelo de primera generación	13
3.2 Modelo de segunda generación	16
4. Transferencia de materia	20
4.1 Difusión	21
4.2 Ley de Fick	22
4.3 Ley de Maxwell Stefan	22
4.4 Coeficientes de transferencia de masa	26
4.5 Coeficientes de transferencia de energía	27
4.6 Modelos para calcular los coeficientes de transferencia de masa	28
4.6.1 Modelo de película	28
4.6.2 Modelo de capa límite	31
4.6.3 Modelo de penetración y renovación superficial	31
4.7 Transferencia de materia y energía	33
5. Correlaciones para calcular los coeficientes de transferencia de masa	36
5.1 Etapa con plato de válvula	36
5.2 Etapa con plato de malla	37
5.3 Etapa con plato de capucha	38
5.4 Etapa con empaque	38
5.5 Coeficientes de transferencia de energía	39
6. Modelo de Etapa en no equilibrio con reacción	42
6.1 Cinética de las reacciones químicas	42
6.2 Ecuación de Arrhenius	42
6.3 Modelos de Reacción usados en destilación reactiva	43
6.3.1 Reacción basada en conversión	43
6.3.2 Reacción basada en equilibrio	44
6.3.3 Reacción basada en la cinética	44
7. Hidrodesulfuración de nafta	45
7.1 Hidrodesulfuradora de nafta de la refinería Miguel Hidalgo	45
7.2 Modelación de la hidrodesulfuradora en equilibrio	48
7.3 modelación de la hidrodesulfuradora en no equilibrio	55
8. Resultados	56
9. Conclusiones	69
10. Bibliografía	71
11. Anexos	74

1. INTRODUCCIÓN

La destilación reactiva es la aplicación de dos tecnologías simultáneas, la reacción química y la destilación en una columna operada en contracorriente. Las principales ventajas de la destilación reactiva son:

- Uso del calor exotérmico de la reacción para el proceso de destilación.
- Mayores rendimientos para reacciones reversibles.
- Simplificación del reactor para la separación de los efluentes del proceso.
- Posibilidad de separar más allá de los límites de la destilación, como son por ejemplo: los azeótropos, las líneas y planos límites de destilación, entre otros.

A pesar de ser una técnica con amplias ventajas sobre el proceso convencional no fue implementado más que en casos aislados a nivel industrial hasta las primeras décadas del siglo XX; aunque su aplicación se ha extendido en los últimos años.

La principal razón del porque la industria tardó en recurrir a la destilación reactiva es debido a la complejidad de modelar simultáneamente la reacción y la destilación, pues es más sencillo desarrollar los sistemas independientemente, es decir, primero obteniendo el producto y después separándolo; además, resulta imposible diseñar de modo realista operaciones combinadas cuando aún no se habían establecido modelos confiables para las mismas.

Muchos de los pioneros en el modelado de equipos de destilación reactiva se dedicaron antes al estudio de destilación y después a incorporar la reacción química, debido a la relativa facilidad de incorporar las reacciones químicas a los procesos de separación sobre el estudio de los sistemas de reacción con transformaciones físicas [21].

Las aplicaciones de la destilación reactiva son una opción para:

- Separar mezclas de compuestos de características químicas muy similares que no modifican significativamente su volatilidad relativa por la inclusión de una segunda fase [07].
- Modificar la topología del diagrama de curvas de residuos de un sistema dado, lo cual permite modificar procesos existentes [03].
- Alcanzar conversiones altas de los reactivos —cuando el producto es el componente más volátil de la mezcla [17].

La investigación de cuestiones relacionadas con la destilación reactiva tiene aplicación prácticamente todas las industrias: petroquímica, de polímeros, de agroquímicos, farmacéutica e inclusive alimentaria.

Para este caso particular la destilación reactiva es aplicada al proceso de hidrodesulfuración de nafta FCC que es obtenida a partir de la conversión de fracciones pesadas del petróleo en unidades de craqueo catalítico fluidizado (FCC).

La nafta FCC debe cumplir una serie de especificaciones requeridas para que los motores de combustión interna funcionen adecuadamente y otras de tipo ambiental, ambas reguladas por la normatividad en casi todos los países, como lo son el índice de octano (MON, "*motor octane number*", RON "*research octane number*"), que indica su resistencia que presenta el combustible a detonar y el contenido de azufre (ppm).

La nafta FCC contiene alrededor de un 40% de aromáticos y 20% de olefinas. Sus números de octano (MON/RON) están en torno a 80/93, y si no es hidrodesulfurada puede contener arriba de 1,000 ppm de azufre.

Aquí el problema técnico radica en eliminar el azufre sin perder el octanaje provisto por las olefinas. La saturación de olefinas puede llevar a 10 puntos de RON perdidos.

En el proceso convencional la nafta FCC las olefinas son saturadas durante el proceso de hidrodesulfuración; CDTech ha implementado la destilación reactiva para tratar la nafta sin perder el octanaje. El consta de dos columnas de destilación reactiva cargadas con catalizador.

La nafta FCC se alimenta en la primer columna, los compuestos ligeros se elevan hacia los domos con el hidrógeno, que es inyectado en la zona de agotamiento de la columna. Los compuestos de azufre reaccionan para formar compuestos más pesados, que salen de la columna con el producto de fondos y son alimentados a la siguiente columna con el resto de la fracción pesada. Dado que la presión y la temperatura en la primer columna son mucho más bajas que en proceso convencional, hay muy poca saturación.

Es posible utilizar dos enfoques para modelar la hidrodesulfuración de nafta (destilación reactiva), el primero considera que los flujos internos que abandonan las etapas alcanzan el equilibrio termodinámico y el segundo que dichas etapas no lo alcanzan.

El modelo de etapa en equilibrio simplifica los fenómenos de transferencia de masa y calor, por lo cual los resultados que proporciona no necesariamente se apegan a la realidad; el modelo de etapa en equilibrio puede ser corregido con el uso del concepto de eficiencia de etapa, que se basa normalmente en correlaciones empíricas para sistemas particulares.

El modelo de etapa en no equilibrio considera que el equilibrio termodinámico solo existe en la interfase y cuantifica las resistencias a la transferencia de masa y de energía.

Los modelos de equilibrio y no equilibrio pueden ser aplicados a la planta de hidrodesulfuración de nafta FCC, con al finalidad de hacer un estudio de la interacción entre la destilación y la reacción química.

2. MODELO DE ETAPA EN EQUILIBRIO

El concepto de etapa de equilibrio es muy importante ya que tecnológicamente diversos equipos se modelados con dicho concepto. En efecto, absorbedores, equipos de contacto líquido-líquido, columnas de destilación, destilación extractiva, evaporación flash, son algunas de las operaciones unitarias o alternativas tecnológicas que responden al arreglo “ideal” [11].

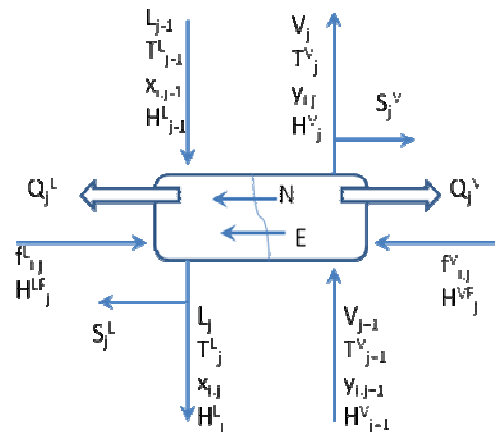


Figura 2.1 Etapa en equilibrio.

En la Fig. 2.1 se muestra el esquema en forma general de una etapa de equilibrio j para una separación líquido-vapor, donde las etapas están numeradas de domos a fondos.

El modelo de etapa en equilibrio considera:

- La operación se lleva a cabo en estado estacionario.
- El sistema se encuentra en estado de equilibrio mecánico y termodinámico.
- El calor de mezclado es despreciable.
- El concepto clásico no contempla reacción
- En caso de la contemplar reacción química, esta lleva a cabo en la fase líquida.

Bajo estas consideraciones los resultados pueden divergir de la realidad, pues los flujos que abandonan la etapa de no alcanzan el equilibrio; para resolver esta divergencia se introduce el concepto de eficiencia; sin embargo no existe un concepto de eficiencia que relacione la reacción química en las etapas de equilibrio, por lo tanto no es posible aplicar tal concepto a la destilación reactiva.

Las ecuaciones que representan el modelo de etapa ideal en equilibrio de acuerdo con Wang y Henke [11], se denominan ecuaciones MESH para la etapa j y con C número de componentes son:

1. Ecuaciones M . Balances de materia por cada uno de los componentes (C ecuaciones por cada etapa).

$$M_{i,j} = (\mathbf{1} + r_j^V) V_j y_{i,j} + (\mathbf{1} + r_j^L) L_j x_{i,j} - V_{j+1} y_{i,j+1} - L_{j-1} x_{i,j-1} - f_{i,j}^V - f_{i,j}^L - \sum_{m=1}^r v_{i,m} R_{m,j} \varepsilon_j = \mathbf{0} \quad (2.1)$$

Para $i = \mathbf{1}$ hasta $C - \mathbf{1}$

Y el balance de materia total:

$$M_i^T = (\mathbf{1} + r_j^V) V_j + (\mathbf{1} + r_j^L) L_j - V_{j+1} - L_{j-1} - F_j^V - F_j^L - \sum_{m=1}^r \sum_{i=1}^C v_{i,m} R_{m,j} \varepsilon_j = \mathbf{0} \quad (2.2)$$

Donde

$$r_j^V = \frac{S_j^V}{V_j} \quad \text{y} \quad r_j^L = \frac{S_j^L}{L_j} \quad (2.3)$$

2. Ecuaciones E . relaciones de equilibrio entre fases para cada componente (C ecuaciones por cada etapa)

$$E_{i,j} = K_{i,j} x_{i,j} - y_{i,j} = \mathbf{0} \quad (2.4)$$

3. Ecuaciones S . Suma de fracciones molares (una para cada etapa).

$$S_j^V = \sum_{i=0}^C y_{i,j} - \mathbf{1} = \mathbf{0} \quad (2.5)$$

$$S_j^L = \sum_{i=1}^C x_{i,j} - \mathbf{1} = \mathbf{0} \quad (2.6)$$

4. Ecuaciones E . Balance de energía (uno para cada etapa)

$$H_j = (\mathbf{1} + r_j^V) V_j H_j^V + (\mathbf{1} + r_j^L) L_j H_j^L - V_{j+1} H_{j+1}^V - L_{j+1} H_{j+1}^L - F_j^V H_j^{VF} - F_j^L H_j^{LF} + Q_j^V + Q_j^L = \mathbf{0} \quad (2.7)$$

Si el estado de referencia de las entalpías es elemental, el término de calor de reacción ya es considerado.

En general, $K_{i,j} = K_{i,j}\{T_j, P_j, x_i, y_i\}$, $H_j^V = H_j^V\{T_j, P_j, y_i\}$ y $H_j^L = H_j^L\{T_j, P_j, x_i\}$. Si estas relaciones no se cuentan como ecuaciones y las tres propiedades no se cuentan como variables, cada etapa de equilibrio viene definida solamente por las $(2C+3)$ ecuaciones *MESH*.

Una cascada en contracorriente con N etapas de este tipo, está representada por $N(2C+3)$ de tales ecuaciones con $[N(3C+10)+1]$ variables.

Si se especifica N y a cada etapa la alimentación, la presión, las cargas térmicas y el flujo de corrientes laterales hay un total de $N(2C+3)$ ecuaciones algebraicas simultáneas y las $N(2C+3)$ variables desconocidas para cada una de las N etapas son:

Composición del vapor $y_{i,j}$ (C).

Composición del líquido $x_{i,j}$ (C).

Flujo de vapor V_j (1).

Flujo de líquido L_j (1).

Temperatura en cada etapa T_j (1).

Las ecuaciones M , E y H son ecuaciones no lineales. Si se especifican otras variables, como suele ser frecuente, se hacen las correspondientes substituciones en la lista de variables de salida. Con independencia de las especificaciones, el resultado es un conjunto de ecuaciones no lineales que debe ser resuelto por métodos iterativos.

Nomenclatura.

C Número de componentes [-]

E Ecuación de Equilibrio [-]

f	Flujo molar por componente [kmol/s]
F	Flujo molar total [kmol/s]
H	Ecuación de balance de energía [-]
H	Entalpía [J/kmol]
K	Constante de equilibrio [-]
L	Flujo molar de líquido [kmol/s]
M	Ecuación de balance de materia
N	Número de etapas [-]
Q	Entrada/salida de calor [J/s]
r	Número de reacciones [-]
r	Relación entre la corriente lateral y el flujo interetapa [-]
R	Rapidez de reacción [-]
S	Ecuación de suma de las fracciones mol [-]
S	Flujo lateral [kmol/s]
T	Temperatura [K]
V	Flujo molar de vapor [kmol/s]
x	Fracción mol en la fase líquida [-]
y	Fracción mol en la fase vapor [-]

Letras Griegas.

ε	Volumen de reacción [-]
ν	Coefficiente estequiométrico [-]

Subíndice

i	Número de componente [-]
j	Número de etapa [-]

Superíndice

L	Líquido [-]
V	Vapor [-]

3. MODELO DE ETAPA EN NO EQUILIBRIO

El modelo de etapa en no equilibrio se basa en fenómenos de transferencia de calor y masa; y hace a un lado los conceptos de eficiencia, por lo tanto es más riguroso; considera que los flujos de vapor y líquido que abandonan la etapa no están en equilibrio termodinámico y considera que solo hay equilibrio en la interfase entre el líquido y el vapor [28].

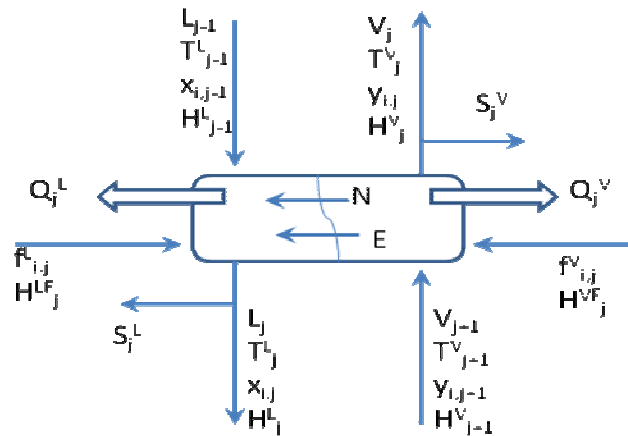


Figura 3.1 Etapa en no equilibrio.

Para el modelo en no equilibrio las ecuaciones de balance son separadas para cada fase; las ecuaciones de conservación se relacionan entre si por los balances en la interfase; también se asume que la materia perdida por la fase de vapor es ganada por la fase líquida; el balance de energía es tratado de forma similar, dividido en dos partes, una para cada fase, cada una contiene un término para la velocidad de transferencia de energía de la fase a través de la interfase.

Para una etapa en equilibrio, los cálculos de las relaciones de equilibrio se realizan con base en las composiciones de las corrientes de vapor y líquido que abandonan la etapa; en el modelo de no equilibrio son utilizadas las composiciones en cada lado de la interfase.

3.1 Modelo de Primera Generación

Balance de masa para la fase de vapor:

$$M_{i,j}^V = (\mathbf{1} + r_j^V)V_j y_{i,j} - V_{j+1} y_{i,j+1} - f_{i,j}^V - \mathcal{N}_{i,j}^{\circ V} = \mathbf{0} \quad (3.1)$$

Donde:

$$r_j^V = \frac{S_j^V}{V_j} \quad \text{y} \quad f_{i,j}^V \quad \text{es el flujo de alimentación del componente } i \text{ en la etapa } j \text{ en la}$$

fase de vapor

Balance de masa para la fase de líquido:

$$M_{i,j}^L = (\mathbf{1} + r_j^L)L_j x_{i,j} - L_{j-1} x_{i,j-1} - f_{i,j}^L - \mathcal{N}_{i,j}^{\circ L} \quad (3.2)$$

Donde:

$$r_j^L = \frac{S_j^L}{L_j} \quad \text{y} \quad f_{i,j}^L \quad \text{es el flujo de alimentación del componente } i \text{ en la etapa } j \text{ en la}$$

fase de líquido

El término final en las ecuaciones (3.1) y (3.2) es la ganancia o pérdida neta del componente i en la etapa j a través de la transferencia de materia interfacial y esta definido como:

$$\mathcal{N}_{i,j}^{\circ V} = \int N_{i,j}^V da_j \quad (3.3)$$

$$\mathcal{N}_{i,j}^{\circ L} = \int N_{i,j}^L da_j \quad (3.4)$$

El término $N_{i,j}^V$ y $N_{i,j}^L$ son los fluxes molares del componente i en un punto particular de la fase y da_i es el área diferencial a través del cual se lleva a cabo la transferencia de masa.

Los balances totales de materia para las dos fases se obtienen sumando las ecuaciones (3.1) y (3.2), para los C componentes:

$$M_{i,j}^V = (\mathbf{1} + r_j^V)V_j - V_{j+1} - F_j^V + \mathcal{N}_{i,j}^{\circ V} = \mathbf{0} \quad (3.5)$$

$$M_{i,j}^L = (\mathbf{1} + r_j^L)L_j - L_{j-1} - F_j^L - \mathcal{N}_{i,j}^{\circ L} \quad (3.6)$$

Por convención se adopta que la transferencia de vapor hacia el líquido es de signo positivo, por lo tanto:

$$M_{i,j}^I = \mathcal{N}_{i,j}^{\circ V} - \mathcal{N}_{i,j}^{\circ L} = \mathbf{0} \quad (3.7)$$

El balance de energía para la fase de vapor:

$$E_j^V = (\mathbf{1} + r_j^V)V_j H_j^V - V_{j+1} H_{j+1}^V - F_j^V H_j^{VF} + Q_j^V + \mathcal{E}_j^V = \mathbf{0} \quad (3.8)$$

El balance de energía para la fase de líquido:

$$E_j^L = (\mathbf{1} + r_j^L) L_j H_j^L - L_{j-1} H_{j-1}^L - F_j^L H_j^{LF} + Q_j^L - \mathcal{E}_j^L = \mathbf{0} \quad (3.9)$$

Los términos al final de las ecuaciones (3.8) y (3.9) representan la pérdida o ganancia de energía a través de la interfase y pueden ser definidos como:

$$\mathcal{E}_j^V = \int E_j^V da_j \quad (3.10)$$

$$\mathcal{E}_j^L = \int E_j^L da_j \quad (3.11)$$

Donde E_j representa la transferencia de energía en un punto particular de la fase, y el balance de energía en la interfase es:

$$E_{i,j}^I = \mathcal{E}_{i,j}^V - \mathcal{E}_{i,j}^L = \mathbf{0} \quad (3.12)$$

El equilibrio de fases se asume que solo existe en la interfase del vapor y el líquido, y la relación entre las fracciones mol del líquido y el vapor esta dado por:

$$Q_{i,j}^I = K_{i,j} x_{i,j}^I - y_{i,j}^I = \mathbf{0} \quad (3.13)$$

Suma de las fracciones mol en cada fase:

$$S_j^V = \sum_{i=1}^C y_{i,j} - \mathbf{1} = \mathbf{0} \quad (3.14)$$

$$S_j^L = \sum_{i=1}^C x_{i,j} - \mathbf{1} = \mathbf{0} \quad (3.15)$$

Suma de las fracciones mol en la interfase:

$$S_j^{VI} = \sum_{i=1}^C y_{i,j}^I - \mathbf{1} = \mathbf{0} \quad (3.16)$$

$$S_j^{LI} = \sum_{i=1}^C x_{i,j}^I - \mathbf{1} = \mathbf{0} \quad (3.17)$$

Si se especifica N y a cada etapa la alimentación, la presión, las cargas térmicas y el flujo de corrientes laterales hay un total de $N(6C + 8)$ ecuaciones algebraicas simultáneas y las $N(6C + 8)$ variables desconocidas para las N etapas:

- Flujo de Vapor y de Líquido $(V_j, L_j; 2)$.
- Composición del vapor y el líquido en la interfase $(y_{i,j}, x_{i,j}; 2C)$.
- Temperatura de las fases de vapor y de líquido $(T_i^V, T_i^L; 2)$.
- Composición del vapor y el líquido en la interfase $(y_{i,j}^I, x_{i,j}^I; 2C)$.

- Temperatura en la interfase etapa $(T_j^I; 1)$.
- Velocidad de transferencia de materia $(\mathcal{N}_{i,j}^V, \mathcal{N}_{i,j}^L; 2C)$
- Velocidad de transferencia de energía $(\mathcal{E}_j^V, \mathcal{E}_j^L; 2)$
- Presión en cada etapa $(P_j; 1)$

Las ecuaciones para las N etapas son:

- M : Balances de materia para el vapor $(M_{i,j}^V, M_{T,j}^V; C+1)$.
- M : Balances de materia para el líquido $(M_{i,j}^L, M_{T,j}^L; C+1)$
- M : Balance de materia para la interfase $(M_{i,j}^I; C)$
- E : Balances de energía $(E_j^V, E_j^L, E_j^I; 3)$.
- R : Velocidad de transferencia de materia $(R_{j,i}^V, R_{j,i}; 2C-2)$.
- R : Velocidad de transferencia de energía (2)
- S : Ecuaciones de sumatoria $(S_i^{VI}, S_i^{LI}; 2)$
- H : Ecuaciones hidráulicas $(P_j; 1)$
- Q : Equilibrio interfacial $(Q_{i,j}^I; C)$

Es posible disminuir el número de ecuaciones y de variables si se fija independientemente las velocidades de transferencia de materia, $\mathcal{N}_{i,j}^V = \mathcal{N}_{i,j}^L = \mathcal{N}_{i,j}^I$ con lo que es posible eliminar la el flux de transferencia del las ecuaciones (3.1) y (3.2) y se obtienen las ecuaciones de velocidad de transferencia:

$$R_{i,j}^V = \mathcal{N}_{i,j}^V - \mathcal{N}_{i,j}^L = 0 \quad (3.18)$$

$$R_{i,j}^L = \mathcal{N}_{i,j}^L - \mathcal{N}_{i,j}^I = 0 \quad (3.19)$$

Donde:

$$\mathcal{N}_{i,j}^V = \mathcal{N}_{i,j}^V(k_{i,k}^V, a_i, y_{k,j}^I, y_{k,j}, \mathcal{N}_{k,j}^V) \text{ para } k= 1, 2, \dots n \quad (3.20)$$

$$\mathcal{N}_{i,j}^L = \mathcal{N}_{i,j}^L(k_{i,k}^L, a_i, y_{k,j}^I, y_{k,j}, \mathcal{N}_{k,j}^L) \text{ para } k= 1, 2, \dots n \quad (3.21)$$

3.2 Modelo de Segunda Generación

En la figura 3.2 se muestra el modelo de etapa en no equilibrio de segunda generación [27].

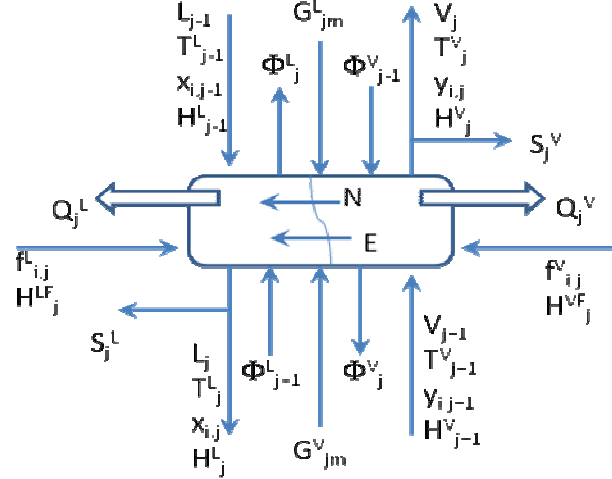


Figura 3.2. Modelo de segunda generación para una etapa en no equilibrio

Balance de materia para la fase de vapor:

$$M_{i,j}^V = (\mathbf{1} + r_j^V + \phi_j^V) V_j y_{i,j} - V_{j+1} y_{i,j+1} - \phi_{j-1}^V V_{j-1} y_{i,j-1} - f_{i,j}^V - \sum_{v=1}^N G_{i,j,v}^V + \mathcal{N}_{i,j}^V = \mathbf{0} \quad (3.22)$$

Donde el término ϕ_j^V , representa la cantidad de vapor que arrastró el líquido en la etapa j ; y el término $G_{i,j,v}^V$ es el flujo de vapor ligado para el componente i de la etapa v a la etapa j

Balance de materia para la fase del líquido:

$$M_{i,j}^L = (\mathbf{1} + r_j^L + \phi_j^L) L_j x_{i,j} - L_{j+1} x_{i,j+1} - \phi_{j+1}^L L_{j+1} x_{i,j+1} - f_{i,j}^L - \sum_{v=1}^N G_{i,j,v}^L - \mathcal{N}_{i,j}^L = \mathbf{0} \quad (3.23)$$

Donde el término ϕ_j^L , representa la cantidad de líquido que arrastró el vapor en la etapa j ; y el término $G_{i,j,v}^L$, es el flujo de líquido ligado para el componente i de la etapa v a la etapa j .

De igual forma que para el modelo de primera generación, los balances totales de materia se obtienen sumando los i componentes para las ecuaciones 3.16 y 3.17:

$$M_{i,j}^V = (\mathbf{1} + r_j^V + \phi_j^V) V_j - V_{j+1} - \phi_{j-1}^V V_{j-1} - F_j^V - \sum_{i=1}^C \sum_{v=1}^N G_{i,j,v}^V + \mathcal{N}_{i,j}^V = \mathbf{0} \quad (3.24)$$

$$M_{i,j}^L = (\mathbf{1} + r_j^L + \phi_j^L)L_j - L_{j-1} - \phi_{j+1}^L V_{j-1} - F_j^L - \sum_{i=1}^C \sum_{v=1}^N G_{i,j,v}^L + \mathcal{N}_{i,j}^{\circ L} = \mathbf{0} \quad (3.25)$$

Balance de energía para el vapor y el líquido:

$$E_j^V = (\mathbf{1} + r_j^V + \phi_j^V)V_j H_j^V - V_{j+1} H_{j+1}^V - \phi_{j-1}^V V_{j-1} H_{j-1}^V - F_j^V H_j^{VF} - \sum_{v=1}^N G_{j,v}^V H_{j,v}^V + Q_j^V + \mathcal{E}_j^V = \mathbf{0} \quad (3.26)$$

$$E_j^L = (\mathbf{1} + r_j^L + \phi_j^L)L_j H_j^L - L_{j-1} H_{j-1}^L - \phi_{j+1}^L L_{j+1} H_{j+1}^L - F_j^L h_j^{LF} - \sum_{v=1}^N G_{j,v}^L H_{j,v}^L + Q_j^L - \mathcal{E}_j^L = \mathbf{0} \quad (3.27)$$

El equilibrio de fases se asume que solo existe en la interfase del vapor y el líquido, y la relación entre las fracciones mol del líquido y el vapor esta dado por:

$$Q_{i,j}^I = K_{i,j} x_{i,j}^I - y_{i,j}^I = \mathbf{0} \quad (3.28)$$

Suma de las fracciones mol en cada fase:

$$S_j^{VI} = \sum_{i=1}^C y_{i,j}^I - \mathbf{1} = \mathbf{0} \quad (3.29)$$

$$S_j^{LI} = \sum_{i=1}^C x_{i,j}^I - \mathbf{1} = \mathbf{0} \quad (3.30)$$

Suma de las fracciones mol en la interfase:

$$S_j^{VI} = \sum_{i=1}^C y_{i,j}^I - \mathbf{1} = \mathbf{0} \quad (3.31)$$

$$S_j^{LI} = \sum_{i=1}^C x_{i,j}^I - \mathbf{1} = \mathbf{0} \quad (3.32)$$

Rapidez de transferencia de masa en la interfase:

$$M_{i,j}^I = \mathcal{N}_{i,j}^{\circ I} - \mathcal{N}_{i,j}^{\circ L} = \mathbf{0} \quad (3.33)$$

Rapidez de transferencia de energía en la interfase:

$$E_{i,j}^I = \mathcal{E}_{i,j}^I - \mathcal{E}_{i,j}^L = \mathbf{0} \quad (3.34)$$

Suma de las fracciones mol en la interfase:

$$S_j^{VI} = \sum_{i=1}^C y_{i,j}^I - \mathbf{1} = \mathbf{0} \quad (3.35)$$

Equilibrio de fases en la interfase:

$$Q_{i,j}^I = K_{i,j} x_{i,j}^I - y_{i,j}^I = \mathbf{0} \quad (3.36)$$

Ecuación Hidráulica:

Si la primera etapa es un condensador:

$$P_1 = p_c - p_1 = 0 \quad (3.37)$$

$$P_2 = p_{especifica} - p_2 = 0 \quad (3.38)$$

$$P_j = p_j - p_{j-1} - (\Delta p_{j-1}) = 0, \quad 2 \leq j \leq N \quad (3.39)$$

Si la primera etapa no es un condensador:

$$P_1 = p_{especifica} - p_1 = 0 \quad (3.40)$$

$$P_j = p_j - p_{j-1} - (\Delta p_{j-1}) = 0, \quad 2 \leq j \leq N \quad (3.39)$$

Nomenclatura.

a	Área [m ²]
C	Número de componentes [-]
E	Ecuación de balance de energía [-]
E	Flux molar de energía [J/m ² s]
ε	Rapidez de transferencia de energía interfacial [J/s]
f	Flujo molar por componente [kmol/s]
F	Flujo molar total [kmol/s]
G	Flujo de líquido ligado interetapa.
H	Ecuación de balance de energía [-]
H	Entalpía [J/kmol]
k	Coefficiente de transferencia de materia binario [-]
K	Constante de equilibrio [-]
L	Flujo molar de líquido [kmol/s]
M	Ecuación de balance de materia
N	Numero de etapas [-]
N	Flux molar [kmol/m ² s]
\mathcal{N}°	Rapidez de transferencia de materia interfacial [kmol/s]
p	Presión [Pa]
P	Ecuación hidráulica [-]
Q	Entrada/salida de calor [J/s]
r	Relación entre la corriente lateral y el flujo interetapa [-]
S	Ecuación de suma de las fracciones mol [-]
S	Flujo lateral [kmol/s]

T	Temperatura [K]
v	Etapa ligada [-]
V	Flujo molar de vapor [kmol/s]
x	Fracción mol en la fase líquida [-]
y	Fracción mol en la fase vapor [-]

Letras Griegas.

ϕ	Fracción de arrastre [-]
ε	Volumen de reacción [-]
ν	Coefficiente estequiométrico [-]

Subíndice

i	Número de componente [-]
j	Número de etapa [-]
L	Líquido [-]
T	Total [-]
v	Numero de etapa para el arrastre de líquido o vapor [-]
V	Vapor [-]

Superíndice

I	Interfase
L	Líquido [-]
V	Vapor [-]

4. TRANSFERENCIA DE MASA

Transferencia de masa es el movimiento de una especie química desde una región de una mezcla hacia otra; si el movimiento es debido a un gradiente de concentración, este fenómeno es conocido como *difusión ordinaria*; si la transferencia de materia se lleva a cabo por el movimiento del fluido es conocido como *convección*.

La difusión es el resultado del movimiento de los componentes de un fluido que se mueven para que la concentración de los componentes sea igual en cualquier parte de la mezcla, la velocidad con la que se mueven los componentes depende de su actividad difusional. Considere que u_i es la velocidad media del componente i en la dirección x de un sistema de coordenadas estacionario, el flux molar difusivo J_i esta definido por:

$$J_i = c_i(u_i - u^A) \quad (4.1)$$

Donde u^A es la velocidad de referencia, c_i la concentración del componente i y ρ_i su densidad.

El flux molar convectivo debido al movimiento del fluido I_i esta definido por:

$$I_i = c_i u \quad (4.2)$$

Con las definiciones anteriores es posible definir el flux molar N_i :

$$N_i = J_i + I_i = c_i(u_i - u^A) + c_i u^A = c_i u_i \quad (4.3)$$

El flux molar es la cantidad total de moles del componente i que cruzan una unidad de área por una unidad de tiempo; análogicamente el flux másico es la cantidad de masa del componente i que cruza una unidad de área por una unidad de tiempo.

Es necesario definir la velocidad de referencia como:

$$u^A = \bar{u} = \frac{1}{c_t} \sum_{i=1}^n c_i u_i = \sum_{i=1}^n x_i u_i \quad (4.4)$$

Donde x_i es la fracciones mol del componente i .

Para obtener el flux molar total que son el número de moles totales que cruzan por unidad de área por unidad de tiempo:

$$N_t = \sum_{i=1}^n N_i = c_t \bar{u} \quad (4.5)$$

Para los flux difusivos molares se suman las contribuciones individuales de todos los componentes:

$$J_i = c_i(u_i - \bar{u}) = c_i u_i - c_i \bar{u} \quad (4.6)$$

$$\sum_{i=1}^n J_i = N_t - N_t = \mathbf{0} \quad (4.7)$$

Es posible relacionar el flux molar N_i con el flux difusivo J_i mediante:

$$N_i = J_i + c_i \bar{u} \quad (4.8)$$

$$N_i = J_i + x_i N_t \quad (4.9)$$

4.1 Difusión

La difusión es un proceso físico irreversible, en el que partículas materiales se introducen en un medio que inicialmente estaba ausente de ellas aumentando la entropía del sistema conjunto formado por las partículas difundidas o soluto y el medio donde se difunden o disolvente.

Para los modelos de no equilibrio es necesario calcular los fluxs N_i dados por la ecuación (4.9), rescribiendo la ecuación para la suma de componentes:

$$N_i = J_i + x_i \sum_{i=1}^n N_i \quad (4.10)$$

Para calcular los flux difusivos J_i es posible emplear la ley de Fick, las ecuaciones de Maxwell-Stefan o por los coeficientes de transferencia de masa. Mientras de que la ley de Fick y los coeficientes de transferencia de masa están basados en observaciones experimentales, las ecuaciones de Maxwell-Stefan se desarrollaron a partir de la contribución mecánica y cinética.

4.2 La ley de Fick

La ley de Fick describe el flujo difusivo J_i que atraviesa una superficie es directamente proporcional al gradiente de concentración. El coeficiente de

proporcionalidad se llama coeficiente de difusión D . Para un sistema binario la ley de Fick es:

$$J_A = -c_t D_{FbAB} \nabla x_A \quad (4.11)$$

En donde D_{FbAB} es el coeficiente de difusión binario para el sistema $A-B$.

Es posible aplicar las ecuaciones (4.11) y (4.20) obtener así:

$$J_1 = c_1(u_1 - \bar{u}) = -c_t D_{Fb12} \nabla x_1 \quad (4.12)$$

Para el flux molar difusivo del componente 2:

$$J_2 = c_2(u_2 - \bar{u}) = -c_t D_{Fb21} \nabla x_2 \quad (4.13)$$

Para un sistema binario $J_1 + J_2 = 0$, por lo tanto se cumple que:

$$D_{Fb12} = D_{Fb21} \quad (4.14)$$

Para un sistema multicomponente la ecuación (4.11) se expresa en notación vectorial de la siguiente manera:

$$(J) = -c_t [D_F] (\nabla x) \quad (4.15)$$

Donde (J) y (∇x) son matrices de $(n-1,1)$ y $[D_F]$ es una matriz $(n-1, n-1)$.

4.3 Ecuaciones de Maxwell-Stefan

Para el desarrollo de las ecuaciones de Maxwell-Stefan se considera el movimiento de las moléculas del fluido durante el proceso de difusión, las moléculas chocan entre sí, lo que provoca que exista una resistencia a su movimiento.

Considérese un volumen de control al cual se le aplica un balance de fuerzas, se tiene la fuerza neta resultante es proporcional a la rapidez de cambio de momentum del sistema.

A través del volumen de control, el momentum puede entrar o salir como producto del movimiento de las moléculas a través de volumen de control, y dentro del volumen las moléculas de la especie i puede ganar o perder momentum debido a la interacción con las demás especies.

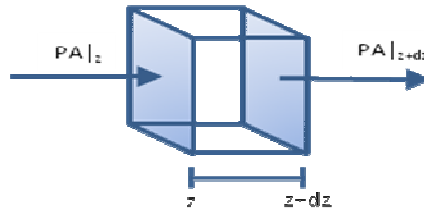


Figura 4.1 Balance de fuerzas para un Volumen de Control.

Si el volumen de control se mueve a la velocidad molar promedio \bar{u} , existe un equilibrio entre las moléculas que entran y salen del volumen de control, por lo tanto no hay cambio neto de momentum.

Para calcular la rapidez de cambio de momentum en el sistema, es necesario calcular el número de interacciones entre las moléculas de cada componente, el cual depende de la cantidad de moléculas presentes de cada especie. Sobre el sistema puede actuar fuerzas eléctricas, esfuerzos de corte y presión, si la única fuerza que actúa sobre el sistema es la presión y esta es constante, no habrá fuerza neta actuando sobre el sistema.

$$\{\text{número de choques entre } 1 \text{ y } 2\} \propto x_1 x_2 \quad (4.16)$$

Por unidad de tiempo por unidad de volumen

La fuerza neta que actúa sobre las paredes del volumen de control será la fuerza $PA|_z$ y la fuerza $PA|_{z+\Delta z}$, podemos definir las fuerzas para cada componente mediante:

$$p_i = Px_i \quad (4.17)$$

Por lo tanto, haciendo un balance de fuerzas para la especie i , dividiéndola entre el volumen de control $A_c \Delta z$ y tomando el límite cuando Δz tiende a cero:

$$\text{Fuerza neta de moléculas de } i = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{p_i|_z - p_i|_{z+\Delta z}}{\Delta z} \quad (4.18)$$

La fuerza neta es igual a $-\frac{dp_i}{dz}$ para la dirección z ; si se toma en cuenta las contribuciones de las fuerzas de los ejes x y y , la fuerza neta que actúa sobre las moléculas del componente i es $-\nabla p_i$.

Para un sistema binario, la ecuación (4.25) se puede escribir como:

$$-\nabla p_i \propto x_1 x_2 (u_2 - u_1) \quad (4.19)$$

Agregando una constante para quitar la proporción:

$$-\nabla p_1 = -f_{12}x_1x_2(u_2 - u_1) \quad (4.20)$$

$$\nabla p_2 = -f_{21}x_1x_2(u_2 - u_1) \quad (4.21)$$

Si se define el coeficiente de Difusión de Maxwell como:

$$D_{MS12} = \frac{P}{f_{12}} \quad (4.22)$$

$$D_{MS21} = \frac{P}{f_{21}} \quad (4.23)$$

Se tiene que

$$d_1 = \left(\frac{\mathbf{1}}{p}\right) \nabla p_1 = -\frac{x_1x_2(u_1 - u_2)}{D_{MS12}} \quad (4.24)$$

$$d_2 = \left(\frac{\mathbf{1}}{p}\right) \nabla p_2 = -\frac{x_1x_2(u_1 - u_2)}{D_{MS21}} \quad (4.25)$$

Donde d_1 y d_2 son los *gradientes de difusión* respectivamente de las especies 1 y 2 en un gas ideal a temperatura y presión constante.

Si se tiene un sistema ternario es necesario tomar en cuenta la interacción de las moléculas de las especies 1-2, 2-3, y 1-3.

$$d_1 = -\frac{x_1x_2(u_2 - u_1)}{D_{MS12}} - \frac{x_1x_3(u_1 - u_3)}{D_{MS13}} \quad (4.26)$$

$$d_2 = -\frac{x_2x_1(u_2 - u_1)}{D_{MS21}} - \frac{x_2x_3(u_2 - u_3)}{D_{MS23}} \quad (4.27)$$

$$d_3 = -\frac{x_3x_1(u_3 - u_1)}{D_{MS31}} - \frac{x_3x_2(u_3 - u_2)}{D_{MS32}} \quad (4.28)$$

Para un sistema multicomponente que contiene n especies las ecuaciones anteriores se escriben de la siguiente manera:

$$d_i = -\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j (u_i - u_j)}{D_{MSij}} \quad (4.29)$$

$$d_i = \sum_{j=1}^n \frac{(x_i N_j - x_j N_i)}{c_i D_{MSij}} \quad (4.30)$$

$$d_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_i J_j - x_j J_i}{c_i D_{MSij}} \quad (4.31)$$

Es más práctico expresar la ecuación (4.40) en notación vectorial:

$$c_i d_i = -B_{ii} J_i - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n B_{i,j} J_j \quad (4.32)$$

O bien:

$$c_i (d) = -[B](J) \quad (4.33)$$

Donde la matriz de coeficientes de difusión binarios $[B]$ invertidos esta definida por:

$$B_{ii} = \frac{x_i}{D_{MSin}} + \sum_{\substack{j=1 \\ k \neq j}}^{n-1} \frac{x_k}{D_{MSik}} \quad (4.34)$$

$$B_{i,j} = -\left(\frac{1}{D_{MSij}} - \frac{1}{D_{MSin}} \right) \quad (4.35)$$

Despejando el flux molar difusivo (J) de la ecuación (4.42):

$$(J) = -c_i [B]^{-1} (d) \quad (4.36)$$

4.4 Coeficientes de Transferencia de Masa

Son una forma alterna para calcular el flux difusivo Turbulento; debido a la imposibilidad de describir matemáticamente las condiciones de flujo se trabaja con datos empíricos y están limitados en su extensión, según las diferentes condiciones y situaciones, así como también a los intervalos de las propiedades del fluido.

Considérese el sistema de la figura 4.2 constituido por dos fases “x” y “y”, las composiciones molares en el seno del fluido x_{ib} y y_{ib} , y las composiciones en la interfase x_{il} y y_{il} . Considérese que en la interfase no hay resistencia a la transferencia de masa y donde se establece un equilibrio entre las fases “x” y “y”.

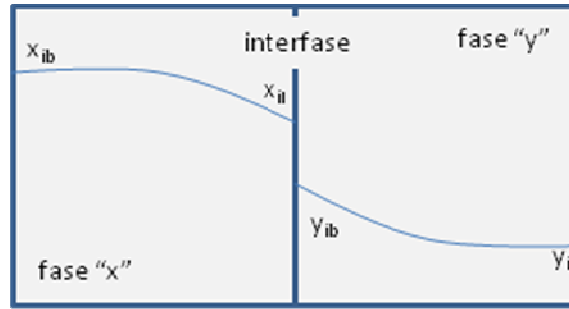


Figura 4.2. Perfil de fracción mol en transferencia de materia interfacial.

El coeficiente de transferencia de masa k_b para la fase "x" en un sistema binario se define como:

$$k_b = \lim_{N_t \rightarrow 0} \frac{N_{ib} - x_{ib}N_t}{c_t(x_{ib} - x_{il})} = \frac{J_{ib}}{c_t \Delta x_i} \quad (4.37)$$

Donde $c_t \Delta x_i$ es la diferencia entre la fracción mol en el seno del fluido y la fracción mol en la interfase. De la ecuación (4.1) se obtiene que:

$$J = c_t x_i (u_i - \bar{u}) \quad (4.38)$$

Por lo tanto:

$$k_b = \frac{c_t x_i (u_i - \bar{u})}{c_t \Delta x_i} = \frac{(u_i - \bar{u})}{\Delta x_i / x_i} \quad (4.39)$$

Esta ecuación (4.48) define el término k_b como la velocidad máxima a la que un componente puede ser transferido de una fase a otra tomando como referencia la velocidad media de la mezcla.

La ecuación (4.48) considera que los flux de materia son pequeños y que los perfiles de composición y velocidad son constantes; en condiciones reales el coeficiente de transferencia de materia es:

$$k_b^* = \frac{N_{i,b} - x_{i,b}N_t}{c_t(x_{ib} - x_{il})} = \frac{J_{ib}}{c_t \Delta x_i} \quad (4.40)$$

Para encontrar el coeficiente de transferencia de masa en condiciones reales a partir del coeficiente de transferencia se introduce el término de corrección Ξ_b :

$$k_b^* = k_b \Xi_b \quad (4.41)$$

Donde Ξ_b depende de la composición y del modelo hidrodinámico empleado para la descripción del sistema.

4.5 Coeficientes de Transferencia de Energía.

De manera analógica, los coeficientes de transferencia de calor se definen como \bar{h} :

$$\bar{h} = \lim_{N_i \rightarrow 0} \left[\frac{e - \sum_{i=1}^n \bar{H}_i N_i}{c_t C_p (T_b - T_l)} \right] = \frac{q}{c_t C_p \Delta T} \quad (4.42)$$

Donde \bar{h} es el coeficiente de transferencia de calor y es la velocidad máxima a la que el calor puede ser transferido de una fase a otra. Considerando que los flux másicos despreciables, el coeficiente de transferencia de calor está definido por:

$$h = \lim_{N_i \rightarrow 0} \left(\frac{q}{\Delta T} \right) \quad (4.43)$$

Si los flux másicos no son despreciables es posible corregir la ecuación (4.52) de manera analógica al capítulo (4.4) introduciendo el término Ξ_H :

$$h^* = h \Xi_H \quad (4.44)$$

Donde el coeficiente de transferencia de energía h^* se define como:

$$h^* = \frac{q}{\Delta T} \quad (4.45)$$

4.6 Modelos para calcular los coeficientes de transferencia de materia y energía [02]

El cálculo de los coeficientes de transferencia de materia se puede realizar en maneras diferentes. Los modelos más comúnmente usados son: el de película, capa de límite y la teoría de la penetración.

4.6.1 Modelo de Película

Para el desarrollo de la teoría de la película se asume que una sustancia i es transferida de una superficie sólida o líquida representada como fase "x" como se muestra en la figura 4.3, al líquido o gas que fluye representado como fase "y".

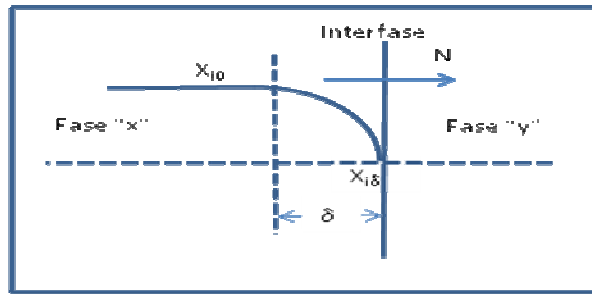


Figura 4.3 perfil de concentración para el modelo de película.

La concentración de i cae de $x_{i,0}$ en la superficie de la fase "x" a $x_{i,\delta}$ en la fase "y". La teoría de película asume que la transferencia total ocurre en una película con espesor δ por lo tanto el nombre; la concentración y la velocidad solo cambian en la dirección del eje r ; en estado estacionario el flux molar N_i es igual a $c_i u_i$, por lo tanto se tiene:

$$\frac{dN_i}{dr} = 0 \quad (4.46)$$

Asumiendo que desaparece el flujo convectivo, de la ecuación (4.14) y de la (4.20) se tiene:

$$N_i = J_i + x_i N_t = J_i = -c_i D_F \frac{dX_i}{dr} \quad (4.47)$$

Se obtiene:

$$\frac{d^2 X_i}{dy^2} = 0 \quad (4.48)$$

Si se asume que los valores de $c_i D_F$ son constantes, el perfil de concentración en la película es una línea recta dada por:

$$\frac{r}{\delta} = \frac{X_i - X_{i0}}{X_{i,\delta} - X_{i0}} \quad (4.49)$$

Por otro lado, si se considera que desaparece el flux másico convectivo y asumiendo que $N_0 \rightarrow 0$, se tiene:

$$N_{i0} = k(C_{i,0} - C_{i,\delta}) = -c_i D_F \left(\frac{dx_i}{dr} \right)_0 \quad (4.50)$$

Entonces:

$$-c_i D_F \left(\frac{dX_i}{dr} \right)_0 = -c_i D_F (x_{i,\delta} - x_{i,0}) = \frac{D_F}{\delta} (C_{i,0} - C_{i,\delta}) \quad (4.51)$$

Por lo tanto:

$$k = \frac{D_F}{\delta} \quad (4.52)$$

Como el espesor de la película normalmente no es conocido, no es posible calcular el coeficiente de transferencia de masa de la ecuación (4.52); en el modelo de película cuando $N_0 \rightarrow 0$, el flux másico conveccional es proporcional al coeficiente de difusión D_F ; si el flux másico conveccional no tiende a cero, se obtiene como resultado:

$$N_i = J_i + x_i N_t = -c_i D_F \frac{dx_i}{dr} + x_i N_t \quad (4.53)$$

Si se asume que la $-c_i D_F$ es constante se obtiene una ecuación diferencial de segundo orden:

$$-c_i D_F \frac{d^2 x_i}{dr^2} + N_t \frac{dx_i}{dr} = 0 \quad (4.54)$$

Resolviendo para las condiciones límite $x_i(r=0) = x_{i,0}$ y $x_i(r=\delta) = x_{i,\delta}$:

$$\frac{x_i - x_{i,0}}{x_{i,\delta} - x_{i,0}} = \frac{\exp\left(\frac{N_t}{c_i D_F} r\right) - 1}{\exp\left(\frac{N_t}{c_i D_F} \delta\right) - 1} \quad (4.55)$$

Si el flux másico del componente i dado por la ecuación (4.53) es evaluado en la superficie de la capa donde $r=0$ se tiene:

$$N_i = -\left(c_i D_F \frac{dx_i}{dr}\right)_0 + x_{i,0} N_t \quad (4.56)$$

De acuerdo con la teoría de película el flux molar es constante e igual a lo largo de la película diferenciando la ecuación (4.64) e introduciéndola en la ecuación (4.65) se tiene que:

$$N_i = -(x_{i,\delta} - x_{i,0}) \frac{N_t}{\exp\left(\frac{N_t \delta}{c_i D_F}\right) - 1} + x_{i,0} N_t \quad (4.57)$$

Introduciendo el coeficiente de transferencia de masa definido como:

$$k = \frac{D}{d} \quad (4.58)$$

Usando los principios del modelo de película se encuentra la siguiente relación entre los coeficientes de transferencia de masa k^* y k , donde k^* es el coeficiente de transferencia de masa cuando el flux másico convectivo no es despreciable y k cuando si lo es:

$$\frac{k^*}{k} = \zeta = \frac{N_t / c_t k}{\exp(N_t / c_t k) - 1} \quad (4.59)$$

Donde el término ζ es conocido como el factor de corrección de Stefan.

4.6.2 Modelo de Capa Límite

La teoría de capa de límite, como teoría de la película, se basa en el concepto que la transferencia de materia ocurre en una delgada película según la figura 4.2. Aunque para el modelo de película la concentración y la velocidad pueden variar no sólo en la dirección del eje r , sino también a lo largo de las demás coordenadas.

Como el cambio en el perfil de la concentración en la capa límite es más grande en la dirección r que en las demás coordenadas, es suficiente apenas considerar la difusión en la dirección del eje r . Esto simplifica las ecuaciones diferenciales para la concentración perceptiblemente. Con el perfil de la concentración que se obtiene como resultado de la simplificación, es posible calcular el coeficiente de transferencia de materia promedio k_m del coeficiente de transferencia total como:

$$k_m = \frac{1}{L} \int_{x=0}^L k dx \quad (4.60)$$

Normalmente se encuentra con ecuaciones de la forma:

$$Sh_m = f(Re, Sc) \quad (4.61)$$

Donde Sh_m es el número de Sherwood promedio:

$$Sh_m = k_m \frac{L}{D} \quad (4.62)$$

4.6.3 Modelo de Penetración y renovación superficial [01]

Los modelos de película y capa límite suponen transferencia de materia constante, y pueden no ser en situaciones donde la materia está contenida en un elemento de volumen donde existe cambio en la concentración con tiempo.

En muchos equipos de transferencia las fases entre las que se lleva a cabo la transferencia están en contacto con un material sólido por corto período de tiempo, por lo que el estado estacionario no puede ser alcanzado. Por lo tanto en cierta posición una masa se transfiere momentáneamente.

La teoría de la penetración fue desarrollada por Higbie en 1935 [15]. Esta teoría acentúa que el tiempo de contacto entre las dos fases es muy corto para permitir el gradiente de concentración de la película, característico de estado estacionario; el constante pero breve periodo de tiempo de contacto entre los elementos de fluido o eddies, provocan la difusión en estado inestable o la penetración del componente. Tomando la concentración inicial uniforme de x_{i0} para el componente i disuelto en la fase y la concentración de i en la interfase x_{iI} , tan pronto como la fase a granel se exponga al componente de difusión, que se puede también tomar como el equilibrio la solubilidad de él en seno de la fase, las condiciones son:

$$x = \begin{cases} x_{i0} & \text{a } \theta = 0 \text{ para todo } z \\ x_{i0} & \text{para todo } \theta, z = \infty \\ x_{iI} & \text{para todo } \theta, z = 0 \end{cases} \quad (4.63)$$

Donde θ es el tiempo de exposición para el componente de difusión. Bajo estas suposiciones el flux másico para cualquier tiempo es:

$$N_i = \sqrt{\frac{4D_F}{\pi\theta}} (x_{iI} - x_{i0})c_i \quad (4.64)$$

Por lo tanto el coeficiente de transferencia de materia:

$$k_m = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_F}{\theta}} \quad (4.65)$$

La teoría de renovación superficial fue propuesta por Dankwerts en 1951 [09] y representa una extensión a la teoría de la penetración. Higbie presupuso siempre que el tiempo del contacto entre las fases era igual en todas las posiciones del volumen. Dankwerts se sugirió que los elementos de fluido “eddies” que entran en el contacto tienen diversos tiempos de residencia que se puedan describir por un espectro de tiempo de residencia, el flux molar es:

$$N_i = \sqrt{sD_F}(x_{iI} - x_{i0})c_i \quad (4.66)$$

Y el coeficiente de transferencia de materia:

$$k_m = \sqrt{sD_F} \quad (4.67)$$

Donde s es la frecuencia de renovación de la superficie.

Dobbins [08] en 1956 precisó que es esto no es verdad para los sistemas de la aireación donde las corrientes que fluyen absorben continuamente gases como el oxígeno y existe cambio de concentración en el seno del líquido. Por consiguiente, Dobbins consideró una profundidad finita de los elementos superficiales y de los eddies y reemplazó la tercera condición límite por: $x_{iI} = x_{i0}$ para $z = z_a$ y obtuvo:

$$N_i = \left[\sqrt{D_F s} \coth \sqrt{\frac{s z_a^2}{D_F}} \right] (x_{iI} - x_{i0}) c_i \quad (4.68)$$

y el coeficiente de transferencia de masa como:

$$k_m = \left[\sqrt{D_F s} \coth \sqrt{\frac{s z_a^2}{D_F}} \right] \quad (4.69)$$

En la cual se puede ver también la dependencia general de $k_m \propto D_F^n$.

4.7 Transferencia de materia y energía [18]

Los sistemas perfectamente isotérmicos son raros en ingeniería química, los procesos normalmente implican transferencia simultánea de la masa y energía a través de la interfase. En la figura 4.4 se muestran perfiles de temperatura y composición para algunos procesos no isotérmicos.

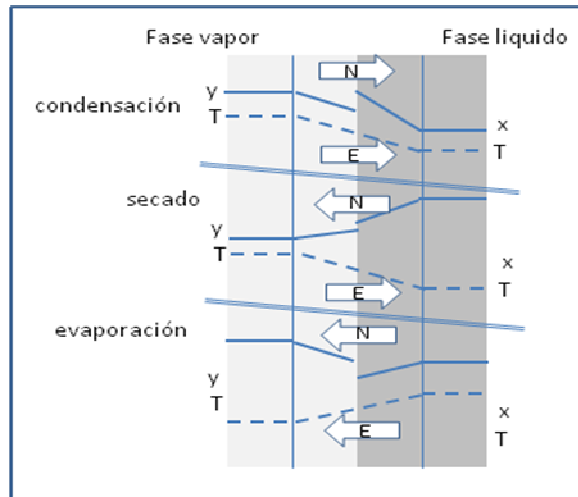


Figura 4.4 perfiles de temperatura y composición en procesos de transferencia simultánea.

La transferencia de energía total es limitada por dos razones; en primer lugar, debido a los flujos de la especie hay un transporte adicional de la entalpía además del calor conductor flujo q :

$$E = q + \sum_{i=1}^n N_i \bar{H}_i \quad (4.70)$$

En segundo lugar, hay una contribución directa al flujo de calor inducido por la difusión de la especie; esto se llama el efecto de Dufour [13], que usualmente no es de importancia en ingeniería química.

Nomenclatura

A	Área [m^2]
B	Coefficientes binarios de transferencia de materia invertidos [s/m^2]
c	Concentración [kmol/m^3]
C_p	Calor específico [J/kmol]
d	Gradiente de difusión [m^{-1}]
D	Coefficiente de difusión [m^2/s]
E	Flux de energía [J/s^2]
h	Coefficiente de transferencia de calor [m/s]
H	Entalpía [J/kmol]
i	Flux másico convectivo [$\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$]
I	Flux molar convectivo [$\text{kmol}/\text{m}^2\text{s}$]
j	Flux másico difusivo [$\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$]
J	Flux molar difusivo [$\text{kmol}/\text{m}^2\text{s}$]

k	Coeficiente de transferencia de materia [m/s]
n	Flux másico [kg/m ² s]
N	Flux molar [kmol/m ² s]
s	Frecuencia de renovación de superficie [s ⁻¹]
u	Velocidad [m/s]
r	Coordenada radial [m]
Re	Número de Reynolds
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood

Letras Griegas

δ	Espesor de la película [m]
ζ	Factor de corrección de Stefan
θ	Tiempo de exposición [s]
μ	Viscosidad [N.s/m ²]
Ξ	Factores de corrección
ρ	Densidad [kg/m ³]

Subíndices

i	Número de componente [-]
I	Referente a la interfase
L	Líquido [-]
T	Total
V	Vapor
F	Referente a Fick
m	Promedio

Superíndices

A	Referencia (velocidad) [-]
-----	----------------------------

5. CORRELACIONES PARA EL CÁLCULO DE LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA.

El modulo RATEFRAC de Aspen Plus™ que es usado para realizar las simulación rigurosa en no equilibrio, utiliza correlaciones mas comunes para el cálculo de los coeficientes binarios de transferencia de materia y las áreas de transferencia.

Por lo general, estos valores dependen del diámetro de la columna y de los parámetros de operación tales como:

- Flujos de vapor y de líquido.
- Densidades
- Viscosidades
- Tensión superficial del líquido.
- Coeficientes de difusión binarios de vapor y de líquido.
- De las características del empaque o los platos.

5.1 Etapa con platos de válvula

Para calcular los coeficientes de transferencia total y el área total para la transferencia utiliza las correlaciones desarrolladas por Scheffe y Weiland, 1987 [25].

La correlación para el cálculo del coeficiente de transferencia total binario de la fase líquida es:

$$Sh_{in}^L = 125.4 (Re_g)^{0.68} (Re_L)^{0.09} (\varpi)^{0.05} (Sc_{in}^L)^{0.5} \quad (5.1)$$

La correlación para el cálculo del coeficiente de transferencia total binario de la fase de vapor es:

$$Sh_{in}^g = 9.93 (Re_g)^{0.87} (Re_L)^{0.13} (\varpi)^{0.39} (Sc_{in}^g)^{0.5} \quad (5.2)$$

El área interfacial es dada por:

$$a = 0.27 (Re_g)^{0.87} (Re_L)^{0.25} (\varpi)^{0.52} \quad (5.3)$$

Donde:

$$Sh_{in}^L = \frac{k_{in}^L \cdot a \cdot d}{\rho_L \cdot D_{in}^L} \quad (5.4)$$

$$Sh_{in}^g = \frac{k_{in}^g \cdot a \cdot d}{\rho_g \cdot D_{in}^g} \quad (5.5)$$

$$Sc_{in}^L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{in}^L} \quad (5.6)$$

$$Sc_{in}^g = \frac{\mu_g}{\rho_g D_{in}^g} \quad (5.7)$$

$$Re_L = \frac{L \cdot d}{\mu_L} \quad (5.8)$$

$$Re_g = \frac{G \cdot d}{\mu_g} \quad (5.9)$$

$$\varpi = \frac{W}{d} \quad (5.10)$$

5.2 Etapa con Platos de Malla

El producto de los coeficientes de transferencia total y de las áreas usa las correlaciones desarrolladas por Chan y Fair, 1984 [05].

El producto del coeficiente binario de transferencia de masa total de la fase líquida esta dado por la correlación:

$$k_{in}^L a = (4.127 \times 10^8 \cdot D_{in}^L)^{0.5} (0.21313 \cdot F + 0.15) \cdot L \cdot t_L \quad (5.11)$$

El producto del coeficiente binario de transferencia de masa total de la fase líquida esta dado por la correlación:

$$k_{in}^g a = \frac{(D_{in}^g)^{0.5} (1030E - 867F^2)}{h_L^{0.5}} \quad (5.12)$$

El factor F esta dado por:

$$F = \mu_g \cdot \rho_g^{1/2} \quad (5.13)$$

El tiempo de residencia del líquido t_L esta dado por:

$$t_L = 0.998 \cdot h_L \cdot Z_L / Q_L \quad (5.14)$$

Y el tiempo de retención del líquido h_L por:

$$h_L = 0.04191 + 0.19 \cdot h_w + 2.4545 \cdot Q_L - 0.0135 \cdot F \quad (5.15)$$

El factor fraccional de aproximación para la velocidad de inundación E es:

$$E = \frac{G_v}{G_v F} \quad (5.16)$$

La altura del líquido h_L es:

$$h_L = \Gamma_e h_w + 1533 \Gamma_e B \left(\frac{Q_L}{\Gamma_e} \right)^{2/3} \quad (5.17)$$

Los términos Γ_e y B están dados por:

$$\Gamma_e = \exp(-12.55 \cdot K_s^{0.91}) \quad (5.18)$$

$$B = 0.0327 + 0.0286 \cdot \exp(-137.8 \cdot h_w) \quad (5.19)$$

Y el término K_s esta dado por:

$$K_s = \mu_g \left(\frac{\rho_L}{\rho_L - \rho_g} \right)^{0.5} \quad (5.20)$$

5.3 Etapa con platos de capucha

Para este tipo de etapa utiliza la correlación desarrollada por Greaser et al 1958 [14]; el producto de los coeficientes de transferencia de materia y el área interfacial es dado por:

$$k_{in}^L a = (4.127 \times 10^8 \cdot D_{in}^L)^{0.5} (0.21313 \cdot F + 0.15) \cdot L \cdot t_L \quad (5.21)$$

Y el producto del coeficiente de transferencia de masa por el area interfacial por:

$$k_{in}^V a = \frac{(0.776 + 4.567 \cdot h_w - 0.2377 \cdot F + 104.85 \cdot Q_L) G}{(Sc_{in}^g)^{0.5}} \quad (5.22)$$

Los valores de F , t_L y h_L están dados respectivamente por las ecuaciones (5.13), (5.14) y (5.14).

5.4 Etapa con empaque.

Los coeficientes de transferencia total y el área disponible para la transferencia total usando las correlaciones desarrolladas por Onda et al, 1968 [22].

La correlación para los coeficientes binarios de transferencia de masa en la fase líquida es:

$$\left[k_{in}^L \left(\frac{\rho_L}{g \cdot \mu_L} \right)^{1/3} \right] = 0.0051 \left(\frac{L}{a_w \mu_L} \right)^{2/3} (Sc_{in}^L)^{-1/2} (a_p d_p)^{0.4} \quad (5.23)$$

La correlación para los coeficientes binarios de transferencia de masa en la fase líquida es:

$$\left[k_{in}^g \left(\frac{RT^g}{a_p D_{in}} \right) \right] = 5.23 \left(\frac{G}{a_p u_g} \right)^{0.7} (Sc_{in}^g)^{1/3} (a_p d_p)^{-2} \quad (5.24)$$

El área interfacial es dada por:

$$a_w = a_p \left\{ 1 - \exp \left[-1.4 Re_L^{0.1} Fr_L^{-0.05} We_L^{0.2} \left(\frac{\sigma}{\sigma_c} \right)^{-0.75} \right] \right\} \quad (5.25)$$

Donde:

$$Re_L = \frac{L}{a_p \mu_L} \quad (5.26)$$

$$Fr = \frac{a_p}{g \cdot \rho_L^2} \quad (5.27)$$

$$We_L = \frac{L^2}{a_p \sigma \rho_L} \quad (5.28)$$

5.5 Coeficiente de Transferencia de energía.

El coeficiente de transferencia de calor es calculado utilizando la analogía de Chilton-Colburn (King, 1980) [18] y esta dado por:

$$k_{av} (Sc)^{2/3} = \frac{h_{ic}}{Cp_{mix}} \quad (5.29)$$

Nomenclatura

a	Área interfacial [m^2 de área / m^2 de área activa]
a_p	Área superficial específica del empaque
a_w	Área de interfase húmeda
B	Factor definido por ec. (5.19)
d	Parámetro geométrico de unidad de longitud [m]
d_p	Diámetro nominal de empaque [m]
D	Coefficiente de difusión [m^2/s]
F	Factor [$\text{kg}^{0.5}/\text{sm}^{0.5}$]
\underline{E}	Fracción de aproximación a la velocidad de inundación [-]
Fr	Número de Froude.
G	Flujo másico del vapor [$\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$]
G_v	Flujo volumétrico del vapor por unidad de área activa [m^3/sm^2]
$G_v F$	Velocidad del vapor [m/s]
h	Altura [m]
h_w	Altura del vertedero de salida [m]
k	Coefficiente de transferencia de materia [m/s]
K_S	Factor definido por la ecuación (5.20)
L	Flujo másico del vapor [$\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$]
Q_L	Flujo líquido por la ancho promedio de la trayectoria [m^3/sm]
R	Constante universal de los gases [$\text{m}^3\text{atm}/\text{kmolK}$]
Re	Número de Reynolds
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
t	Tiempo [s]
T	Temperatura [K]
W	Altura del vertedero [m]
We	Número de Weber
Z_F	Longitud de trayectoria de flujo del líquido [m]
Z_L	Longitud de trayectoria del líquido [m]

Letras Griegas

μ	Viscosidad [$\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$]
ρ	Densidad [kg/m^3]
ϖ	Parámetro referente a la altura del vertedero [-]
Γ_e	Factor definido por la ecuación (5.18)
σ	Tensión superficial [N/m]
σ_c	Tensión superficial crítica del material de empaque [N/m]

Subíndices

g	Referente a la fase de vapor
i	Número de componente [-]
L	Referente a la fase líquida
n	Número de componente [-]
W	Altura del vertedero [-]

Superíndices.

g	Referente a la fase de vapor
L	Referente a la fase líquida

6. MODELO DE ETAPA EN NO EQUILIBRIO CON REACCIÓN.

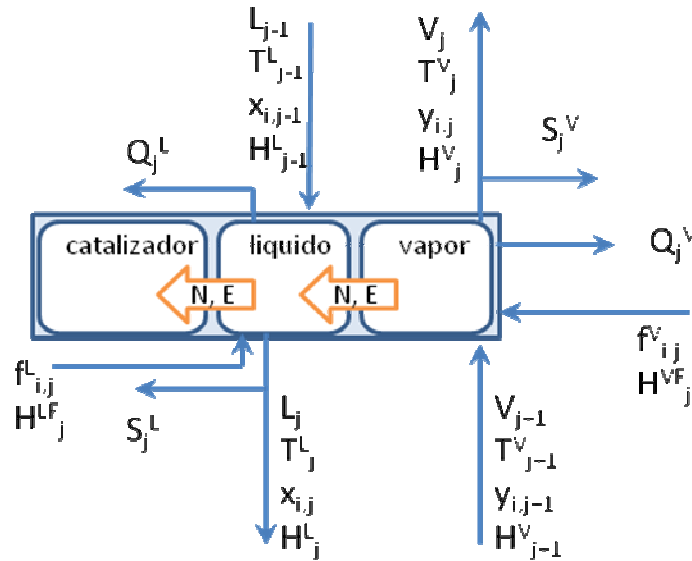


Figura 6.1 Modelo de etapa en no equilibrio con reacción.

6.1 Cinética de las Reacciones Químicas

La “cinética” es, simplemente, un término técnico usado para describir la velocidad de una reacción química [04], en función de las condiciones; Los modelos varían en complejidad cuanto más reflejan la real ocurrencia de las reacciones químicas. En su más simple, pueden estar de la forma:

$$\text{velocidad} \propto f(T) \cdot f(\text{concentración})^n \quad (6.1)$$

6.2 Ecuación de Arrhenius [15]

Considere la reacción:



La molécula de C es formada por las colisiones entre las moléculas A y B , la velocidad de reacción r_C (que es la rapidez de producción de la especie C depende de las colisiones y de la temperatura; usando la teoría cinética de los gases la rapidez de reacción es proporcional al producto de las concentración de los reactantes y a la raíz cuadrada de la temperatura:

$$r_C \propto C_A C_B \cdot T^{0.5} \quad (6.3)$$

El número de moléculas que reaccionan por unidad de tiempo es más pequeño que el número de colisiones binarias entre A y el B . También, la temperatura tiene un efecto menor sobre la rapidez de la reacción del esperado por el

término $T^{0.5}$. Para las colisiones binarias entre A y B que dan lugar a la reacción, las energías de la traducción y de la vibración deben ser superiores a la energía de activación E ; la fracción de colisión es representada por $e^{-E/RT}$, que puede ser substituida en la ecuación (6.3):

$$r_c \propto e^{-E/RT} C_A C_B \cdot T^{0.5} \quad (6.4)$$

El efecto de $T^{0.5}$ es mucho menor al efecto de $e^{-E/RT}$, por lo tanto $T^{0.5}$ puede ser combinado en una sola constante de proporcionalidad:

$$r_c = k_0 e^{-E/RT} C_A C_B \quad (6.5)$$

Generalmente la velocidad de reacción se expresa de acuerdo con la como:

$$r_i = f_1(\text{temperatura}) \cdot f_2(\text{concentración}) \quad (6.6)$$

Y para una temperatura dada:

$$r_i = k \cdot f_2(\text{composición}) \quad (6.7)$$

Donde

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (6.8)$$

La ecuación (6.8) es conocida como la ecuación de Arrhenius.

6.3 Modelos de Reacción utilizados en Destilación Reactiva

6.3.1 Reacción basada en la conversión

Para las reacciones basadas en conversión, es necesario tener una expresión en función de la temperatura, definido para un componente clave como:

$$\text{Conv} = f(T) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + DT \quad (6.12)$$

6.3.2 Reacción basada en equilibrio

Para las reacciones de equilibrio, la expresión es:

$$\ln(K_{eq}) = f(T) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + DT \quad (6.13)$$

6.3.3 Reacciones Basadas en la Cinética

Para las reacciones de rapidez controlada, se utiliza la ley de energía para calcular la rapidez de reacción. Para ello calcular el índice de reacción, es necesario conocer la tasa de interrupción de la reacción o el tiempo de residencia. La expresión cinética es:

$$r = k \left(\frac{T}{T_0} \right)^n e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \prod_{i=1}^n C_i^{\alpha_i} \quad (6.14)$$

Nomenclatura

- A Constantes cinéticas de reacción.
- B Constantes cinéticas de reacción.
- C Constantes cinéticas de reacción.
- D Constantes cinéticas de reacción.
- E Energía de Activación.
- k Constante de rapidez de reacción.
- k_0 Factor pre-exponencial.
- r_c rapidez de producción de la especie C [mol/L*s].
- T Temperatura [K]
- T_0 Temperatura de referencia [K]

7. HIDRODESULFURACION DE NAFTA.

La nafta de Craqueo Catalítico (FCC por sus siglas en inglés) es una gasolina de gran importancia para las mezclas de las refinerías de la mayor parte del mundo; contribuye de manera significativa en el octanaje de la mezcla, es también el mayor contribuidor de azufre a la gasolina.

Debido a las regulaciones para reducir los niveles de azufre a nivel mundial, es crítico reducir el azufre en nafta de la FCC.

7.1 Hidrodesulfuradora de nafta de la Refinería de Tula Hidalgo.

En la figura 7.1 se muestra el diagrama de flujo de proceso de la hidrodesulfuradora de nafta de la refinería Miguel Hidalgo, ubicada en la ciudad de Tula, en el estado de Hidalgo.

La nafta es alimentada al pre-calentador EA-7101, donde alcanza una temperatura de 162°C; después es alimentada en el plato 13 de la Columna CDHydro (DA-7101); la columna DA-7101 consta de 39 etapas, dos de ellas constituidas por empaque catalizador; en la primera sección del empaque catalizador, se llevan a cabo las reacciones de hidrogenación de dienos e isomerización de olefinas; en la segunda zona empacada se lleva a cabo la tioeterificación de mercaptanos y la hidrogenación de olefinas.

En el plato 6 de la columna DA-7101 es extraída la nafta ligera (LCN); los platos 1 a 6 tienen una función de agotamiento del hidrogeno; el producto de domos, en estado gaseoso, mayormente constituido por el exceso de hidrógeno es comprimido y alimentado en el plato 30 de la columna estabilizadora de nafta (7103); el líquido es regresado al domo de la columna.

El producto de fondos que contiene los compuestos con contenido de azufre, incluyendo el thio-éter producido en el segundo modulo de empaque de la columna CDHydro, es presurizado y mezclado con hidrógeno, precalentado en el intercambiador de calor (EA-7201) y alimentado en modulo empacado numero 4 de la columna CDHDS (DA-7201), la cual tiene como función convertir los compuestos con contenido de azufre, en sulfuro de hidrógeno (H₂S) y minimizar la hidrogenación; por el producto de domos se obtiene en estado gaseoso el exceso

de hidrógeno, una parte de nafta y el sulfuro de hidrógeno, mientras que por el producto de fondos es extraída la nafta pesada (HCN).

En el producto de domos pasa a un tanque flash (FA-7202), el vapor es enfriado (EA-7203) para luego ser alimentado de nuevo a otro tanque flash (FA-7203) con la finalidad de separar el hidrogeno gaseoso del H₂S presente en el producto líquido; una parte hidrógeno producto del tanque flash (FA-7203) es purgado del sistema, mientras que el resto es alimentado al absorbedor de amina (DA-7202) para retirar el H₂S residual.

La nafta en estado líquido producto del tanque flash (FA-7202) es alimentada en el domo de la columna agotadora de H₂S (DA-7203), al igual que la corriente de H₂S en estado líquido producto del tanque flash (FA-7203).

El producto de domos de la columna agotadora de H₂S (DA-7203) es alimentado al absorbedor de amina (DA-7302) para retirar el H₂S.

El producto de fondos de la columna CDHDS (DA-7201) es alimentado en fondo de la columna agotadora de H₂S (DA-7203).

El producto de fondos de la columna agotadora de H₂S (DA-7203) es mezclado con hidrogeno fresco, precalentado y alimentado al reactor pulidor (DC-7301) donde los compuestos con contenido de azufre que no reaccionaron en la columna CDHDS son hidrodesulfurados.

El producto del reactor pulidor (DC-7301) es enfriado y separado en el tanque flash (FA-7301), el líquido es alimentado a la columna estabilizadora de nafta (DA-7301), el vapor del tanque flash (FA-7301) es enfriado (EC-7301) y separado en el tanque flash (FA-7302), del cual sale en estado gaseoso el hidrógeno en exceso alimentado al reactor pulidor, mientras que en estado líquido es recuperada una mezcla de hidrocarburos con contenido de H₂S disuelto; esta mezcla es alimentada en los domos de la columna estabilizadora de nafta (7301).

El producto de domos de la columna estabilizadora de nafta (DA-7301) es purgado del sistema como gas amargo, mientras que el producto de fondos es recuperado como nafta pesada (HCN).

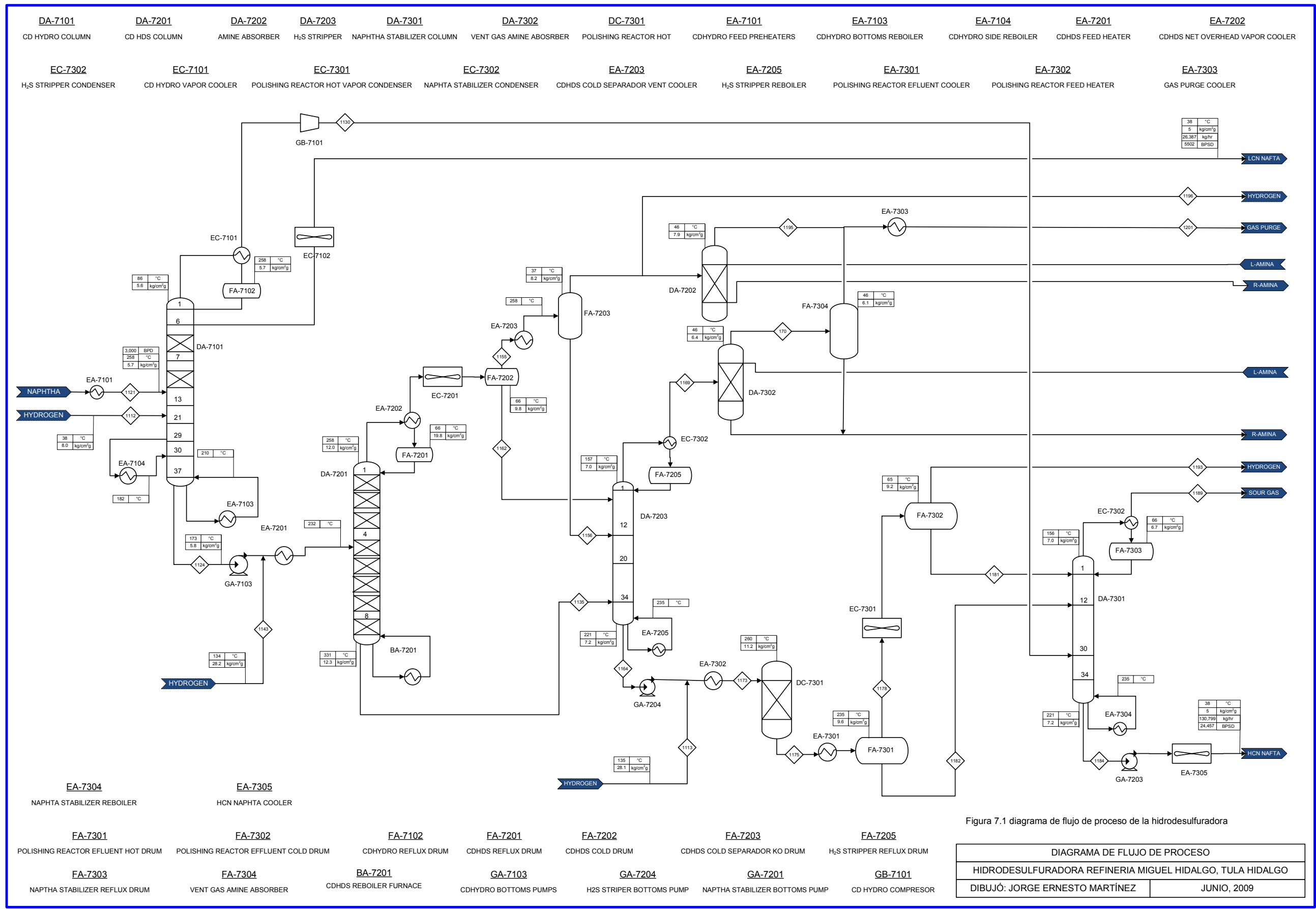


Figura 7.1 diagrama de flujo de proceso de la hidrosulfuradora

DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO	
HIDROSULFURADORA REFINERIA MIGUEL HIDALGO, TULA HIDALGO	
DIBUJO: JORGE ERNESTO MARTÍNEZ	JUNIO, 2009

7.2 Modelación de la Hidrodesulfuradora en Equilibrio.

La nafta de craqueo catalítico en la que se basa el diseño de la hidrodesulfuradora de la refinería de Tula Hidalgo esta representada por la mezcla de dos tipos de nafta, nafta ligera (LCN) y nafta pesada (HCN).

Las dos naftas son caracterizadas mediante ensayos de curvas de destilación, en la tabla (7.1) se muestra la curva de destilación para las nafta ligera (LCN) y pesada (HCN), así como el contenido de azufre en partes por millón, el contenido en olefinas en porcentaje en volumen, el flujo en barriles por día y la densidad relativa.

Type	LCN	HCN
ASTM D86, °C		
IBP	42.7	167.0
5% vol	61.5	173.8
10% vol	68.9	185.7
20% vol	82.4	196.7
30% vol	97.3	202.1
40% vol	112.9	206.5
50% vol	128.4	210.6
60% vol	143.9	214.2
70% vol	159.1	217.8
80% vol	175.0	221.4
90% vol	196.0	226.2
95% vol	209.9	230.1
EP	220.5	238.4
Flow, BPD	26,400	3,600
Olefins vol%	25.4	10.6
	44.0	17.5
Bromine No.	1,560	10,829
Total Sulfur, ppm wt	0.783	0.878
Specific Gravity, 20/4°C		

Tabla 7.1. Características de la nafta alimentada a la hidrodesulfuradora

El contenido de azufre esta dado en partes por millón y las olefinas en porcentaje en volumen; sin embargo no es posible utilizar estos datos para modelar una reacción química, es decir, es necesario representar el contenido

de azufre con componentes con contenido de azufre representativos y las olefinas con hidrocarburos de doble ligadura.

Los principales compuestos de azufre presentes en la Nafta son los mercaptanos (11%), los sulfuros (25%), los tiofenos (60%) y los disulfuros (4%) [06].

Las olefinas se distribuyen en la nafta de Craqueo Catalítico como se muestra en la tabla (7.2) [08]:

	FCC nafta
Olefinas	%
por estructura	
normal	41.93
iso	49.15
cíclicas	5.7
desconocida	3.27
por átomos de c	
c3	
c4	14.1
c5	48.53
c6	22.56
c7	13.69
c8	0.98

Tabla 7.2. Proporción de olefinas en la nafta

Con los contenidos de los estudios para azufre y para olefinas es posible hacer una caracterización más apegada a la realidad de los ensayos ASTM D86 de nafta FCC.

Guardando las proporciones entre las olefinas, asumiendo que en ensayo de nafta ligera hay mayor presencia de olefinas C5 y C6, mientras que en la nafta pesada C6 y C7, se tienen los resultados que muestra la tabla 7.3:

Olefinas								LCN	HCN
			LCN/HCN	NOR/ISO		LCN	HCN	0.245	0.106
1	1-penteno	0.980	0.680	0.450	0.500	0.150		0.0367	
2	Cis-2-penteno				0.500	0.150		0.0367	
3	2-metil-1-Buteno			0.550	0.500	0.183		0.0449	
4	3-metil-1-buteno				0.500	0.183		0.0449	
5	1-hexeno		0.320	0.450	1.000	0.141		0.0346	
6	2-metil-1-penteno			0.550	1.000	0.172		0.0423	
	1-hexeno		0.620	0.450	1.000		0.273		0.0290
	2-metil-1-penteno			0.550	1.000		0.334		0.0354
7	1- hepteno	0.380	0.450	1.000		0.168		0.0178	
8	2-metil-1-hepteno		0.550	1.000		0.205		0.0217	
9	1,3 pentadieno	0.020		1.000	0.020			0.0049	
10	Isopreno				1.000	0.020			0.0021
							Total	0.2450	0.1060

Tabla 7.3. Fracción peso de hidrocarburos para la representación de las olefinas.

De manera analógica es posible hacer una representación de los compuestos que contienen azufre [19].

Compuestos de Azufre					LCN	HCN			LCN	HCN
			Fracc S		0.00156	0.01083	PM	PM S	Fracc del comp	Fracc del comp
1	Thiofeno	0.63	0.45	0.28	0.00044		84	32	0.00116	
2	Metil Thiofeno		0.55	0.35	0.00054		98	32	0.00166	
	Metil Thiofeno		0.60	0.38		0.00409	98	32		0.01254
3	Benzo Tiofeno		0.40	0.25		0.00273	134	32		0.01143
4	Etil Mercaptano	0.110	0.20	0.02	0.00003		62	32	0.00007	
5	Isobutil Mercaptano		0.80	0.09	0.00014		90	32	0.00039	
	Isobutil Mercaptano		0.23	0.03		0.00027	90	32		0.00077
6	N-hexil mercaptano		0.77	0.08		0.00092	118	32		0.00338
7	Dietil Sulfuro	0.26	0.71	0.1846	0.00029		90	32	0.00081	
8	Metil T butil Sulfuro		0.29	0.0754	0.00012		104	32	0.00038	
	Metil T butil Sulfuro		0.31	0.0806		0.00087	104	32		0.00284
9	Terbutil Etil Sulfuro		0.69	0.1794		0.00194	118	32		0.00716
					0.00156	0.01083			0.004461	0.038116

Tabla 7.4. Fracción peso de compuestos para la representación del azufre.

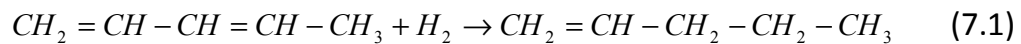
Como se muestra en la tabla (7.4), para la nafta ligera se determinaron 9 compuestos de azufre, tres tiofenos, tres mercaptanos y tres sulfuros; los de punto de ebullición bajo solo se incluyeron en la nafta ligera, los de punto de

ebullición alto en la nafta pesada, los de punto de ebullición intermedio se repartieron en las dos naftas.

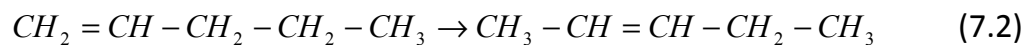
De acuerdo con los planos y balances de materia el sistema esta sobre-especificado, para realizar la simulación se toma en cuenta el diseño físico de la columna CDHydro (DA-7101), los flujos de alimentación y recirculación; para llevar a cabo la convergencia del sistema, se toma como variable de ajuste el flujo de retorno y como variable fija el producto de fondos.

Las reacciones químicas a modelar para la primera zona empacada de la columna CDHydro (DA-7101), son las siguientes:

1) hidrogenación de 2,3 Pentadieno:

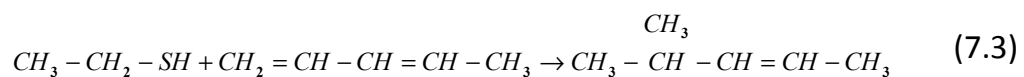


2) Isomerización del 1-penteno:



Las reacciones químicas a modelar para la primera zona empacada de la columna CDHydro (DA-7101), son las siguientes:

3) Thio-eterificación del Etil-mercaptano y el 2,3 pentadieno en Etil, 2-penteno, 4 sulfuro.



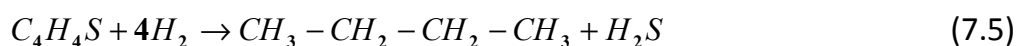
4) hidrogenación de 2,3 Pentadieno:



Para realizar la simulación de la columna CDHDS (DA-7201), los flujos de alimentación y recirculación además del diseño físico de operación; para llevar a cabo la convergencia del sistema, se toma como variable de ajuste el flujo de retorno y como variable fija el producto de domos.

Las reacciones químicas a modelar en la columna CDHDS (DA-7201), son las siguientes:

5) Hidrodesulfuración del tiofeno:



6) Hidrodesulfuración del 3 metil-tiofeno:



7) Hidrodesulfuración del Benzo-tiofeno:



8) Hidrodesulfuración del Etil-Mercaptano:



9) Hidrodesulfuración del Iso-butil Mercaptano:



10) Hidrodesulfuración del N-hexil Mercaptano:



11) Hidrodesulfuración del di-etil-sulfuro:



12) Hidrodesulfuración del metil terbutil-sulfuro:



13) Hidrodesulfuración del Etil-Terbutil-sulfuro:



15) Hidrodesulfuración del Etil, 2-penteno, 4 sulfuro (generado en la columna CDHydro):



Según CDTech la conversión para olefinas y compuestos sulfurados en función de la temperatura esta dado por el gráfico de la figura (7.1):

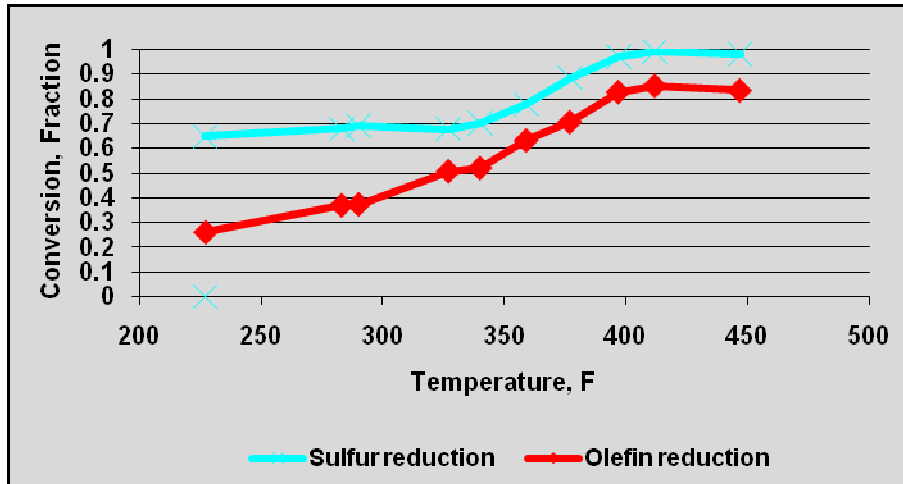


Figura 7.2 Conversión de las olefinas y los compuestos de azufre

Vaciando los datos, cambiando la temperatura a Kelvin y haciendo un ajuste no lineal multivariable para ajustar las conversiones a la Ecuación (6.12) se obtienen los datos mostrados en la tabla (7.5):

En la tabla siguiente se muestran los valores de los coeficientes para las reacciones:

	A	B	C	D
Sulfuros	-1476.03	54815.19	240.92	-0.2597
Olefinas	-2532.15	91297.27	415.63	-0.4652

Tabla 7.5 resultados de la regresión multivariable

En la figura (7.3) se muestra la grafica con la comparación de los resultados arrojados por la regresión multivariable y los datos de CDtech.

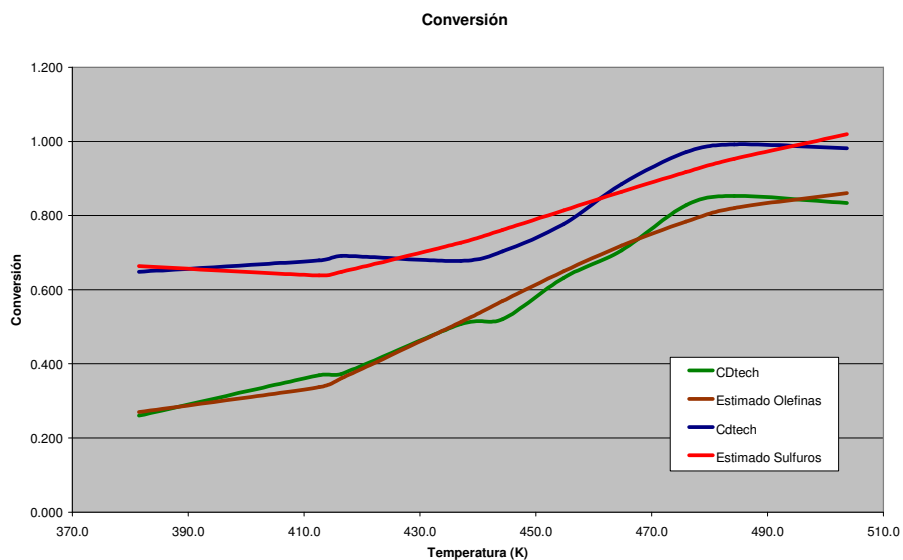


Figura 7.3 Resultados de la regresión multivariable vs datos de CDtech.

En la tabla 7.6 se muestran los resultados de la gráfica estimada en comparación con los datos de CDTech.

T (K)	Conversión Olefinas		Conversión sulfuros	
	CDtech	Estimado Olefinas	CDtech	Estimado Sulfuros
381.5	0.260	0.270	0.648	0.664
412.6	0.369	0.337	0.679	0.638
416.5	0.373	0.361	0.691	0.648
437.0	0.507	0.512	0.678	0.727
444.3	0.520	0.569	0.703	0.761
454.8	0.632	0.650	0.777	0.814
464.8	0.706	0.719	0.885	0.864
475.9	0.828	0.783	0.971	0.917
484.3	0.853	0.820	0.992	0.953
503.7	0.834	0.860	0.982	1.019

Tabla 7.6 regresión multivariable vs datos CDtech

El resto del diseño de los equipos se hace con los datos de diseño y operación de la figura 7.1.

7.2 Modelación de la Hidrodesulfuradora en No Equilibrio.

Para realizar la modelación de las columnas CDHydro y CDHDS en NO equilibrio es necesario conocer más datos de la columna, además de la cinética de las reacciones de las ecuaciones (7.1) a (7.12).

De acuerdo con Paul R Robins [24] y Chernysheva [07] son:

a) Reacciones de Hidrogenación e Isomerización en la columna CDHydro:

$$k = 1.5 \times 10^7 \quad (7.16)$$

$$n = 1 \quad (7.17)$$

$$E = 50,000 \text{ kJ/kMol} \quad (7.18)$$

$$T_0 = 305 \text{ }^\circ\text{C} \quad (7.19)$$

b) Reacciones de Hidrodesulfuración en la columna CDHDS:

$$k = 1.5 \times 10^7 \quad (7.20)$$

$$n = 1 \quad (7.21)$$

$$E = 50,000 \text{ kJ/kMol} \quad (7.22)$$

$$T_0 = 305 \text{ }^\circ\text{C} \quad (7.23)$$

c) Columna CDHYDRO.

Para las etapas de plato se seleccionan platos de cachucha; para las etapas empacadas, empaque metálico estructurado, área de transferencia de $10 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ y una porosidad del 97% y el diámetro de la columna se estima en 12 m.

La estimación del perfil de temperatura se hace tomando los resultados de la modelación en equilibrio.

e) Columna CDHDS

Para esta columna empacada se selecciona empaque metálico estructurado con área de transferencia de $10 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ y una porosidad del 97%.

8. RESULTADOS.

Realizada la simulación con el procedimiento descrito en los capítulos (7.2) y (7.3), se revisan los resultados arrojados en las tablas y graficas del presente capítulo.

En la tabla (8.1) se muestran los resultados de la caracterización de la alimentación, una vez mezcladas las naftas HCN y LCN en la proporción dictada por la tabla (7.1).

1121	
Volumen %	ASTM D86 °C
0	45.2
5	52.0
10	54.7
30	112.4
50	140.5
70	173.7
90	208.5
95	216.8
100	225.1

Tabla 8.1 Ensaye ASTM D 86 calculado para la alimentación.

En la tabla (8.2) se muestran los resultados de contenido en azufre para la nafta LCN para las simulaciones en equilibrio, en no equilibrio y los datos de diseño de CDTech.

	Corriente:	PPM Azufre			
		1127	Equilibrio	No Equilibrio	CDTech
1	tiofeno		5.586	12.310	
2	benzo tiofeno		0.000	0.000	
3	Etil Mercaptano		4.205	0.842	
4	Iso butil mercaptano		0.999	3.031	
5	Dietil Sulfuro		0.797	2.799	
6	Ter butil etil sufuro		0.003	0.093	
7	Etil, 2-penteno, 4 sulfuro		0.004	0.046	
8	3 metil tiofeno		0.028	0.553	
9	propil mercaptano		0.000	0.000	
10	metil terbutil sulfuro		0.000	0.896	
11	n-hexil mercaptano		0.126	0.002	
	Mercaptanos		4.3307	0.8443	
	TOTAL		11.7465	20.5736	10

Tabla 8.2 Comparación de resultados de contenido de azufre para el producto LCN.

En la tabla (8.3) se muestran los resultados para la nafta HCN para la simulación en equilibrio comparados con el resultado proporcionado por CD Tech.

	Corriente	PPM Azufre		
		Equilibrio	No Equilibrio	CDTech
	1188			
1	tiofeno	0.017	0.077	
2	benzo tiofeno	0.000	0.000	
3	Etil Mercaptano	0.001	0.000	
4	Iso butil mercaptano	0.000	0.003	
5	Dietil Sulfuro	0.000	0.000	
6	Ter butil etil sufuro	0.000	0.000	
7	Etil, 2-penteno, 4 sulfuro	16.651	38.673	
8	3 metil tiofeno	0.000	1.212	
9	propil mercaptano	0.000	0.014	
10	metil terbutil sulfuro	0.000	0.002	
11	n-hexil mercaptano	6.385	0.000	

	Mercaptanos	6.3855	0.0139	
	TOTAL	23.0539	39.9795	10

Tabla 8.3. Comparación del contenido de azufre para el producto HCN

En la Tabla (8.4) se muestra los resultados para la HCN, para la simulación en equilibrio comparada con los datos de diseño proporcionados por CD TECH.

HCN			
1188	ASTM D86, °C		
Volume %	CD Tech	En equilibrio	En no equilibrio
0	91.50	49.00	48.97
5	103.60	63.47	63.47
10	109.10	92.76	92.74
30	133.30	129.40	129.70
50	156.60	157.97	157.99
70	180.60	192.49	192.49
90	208.60	222.68	222.68
95	216.40	231.44	231.44
100	227.40	238.84	238.84
Flow Rate BPD	24457.00	23735.98	23119.46

Tabla 8.4 Comparación de los resultados para el producto de nafta HCN.

En la tabla (8.5) se muestra los resultados para el producto de fondos de la simulación en equilibrio y en no equilibrio para la columna CDHDS.

Fondos CDHDS	PPM de azufre	
	Equilibrio	No equilibrio
Tiofeno	0.0	0.0
Benzo tiofeno	474.7	557.8
Etil Mercaptano	0.0	0.0
Isobutil Mercaptano	0.0	0.0
Dietil Sulfuro	0.0	0.0
Terbutil Etil Sulfuro	0.0	0.1
Etil, 2-penteno, 4 sulfuro	0.2	0.3
3 metil tiofeno	0.1	0.1
Propil mercaptano	0.0	0.0
n hexil mercaptano	0.2	0.3
Metil terbutil sulfuro	0.0	0.0
Total Azufre	475.2	558.6
Total Flujo (kg/dia)	26,324.0	26,324.0

Tabla 8.5 Resultado de producto de fondos de la columna CDHDS

La figura (8.1) se observa el perfil de concentración para los grupos de compuestos (dienos, alcanos, tiofenos, mercaptanos y sulfuros) para el vapor de la columna CDHYDRO en equilibrio.

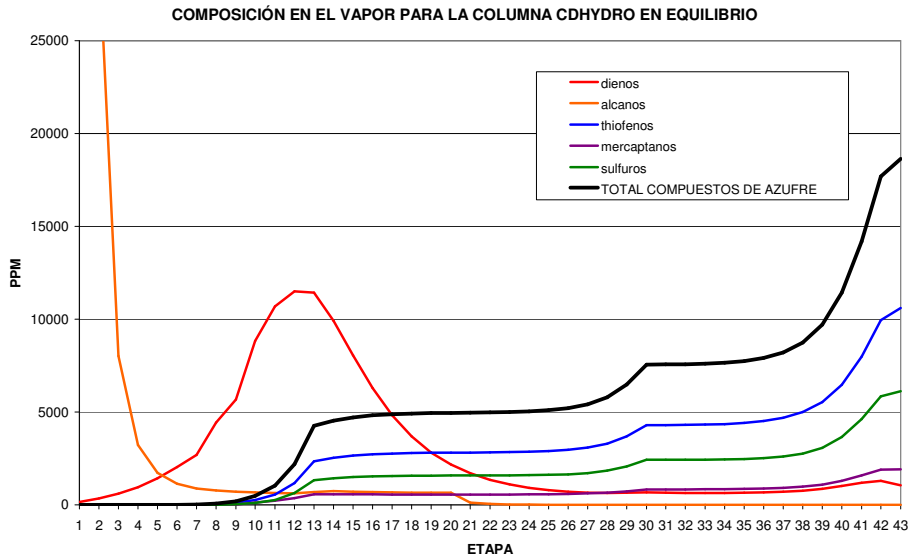


Figura 8.1 distribución de compuestos en el vapor para la columna CDHYDRO.

La figura (8.2) muestra el perfil de concentración para los grupos de compuestos (dienos, alcanos, tiofenos, mercaptanos y sulfuros) para el líquido de la columna CDHYDRO en equilibrio; en la cual observa la el bajo contenido en el área de rectificación de la columna, tomando en cuenta que el producto LCN es extraído en el líquido en la etapa 7 (plato 6).

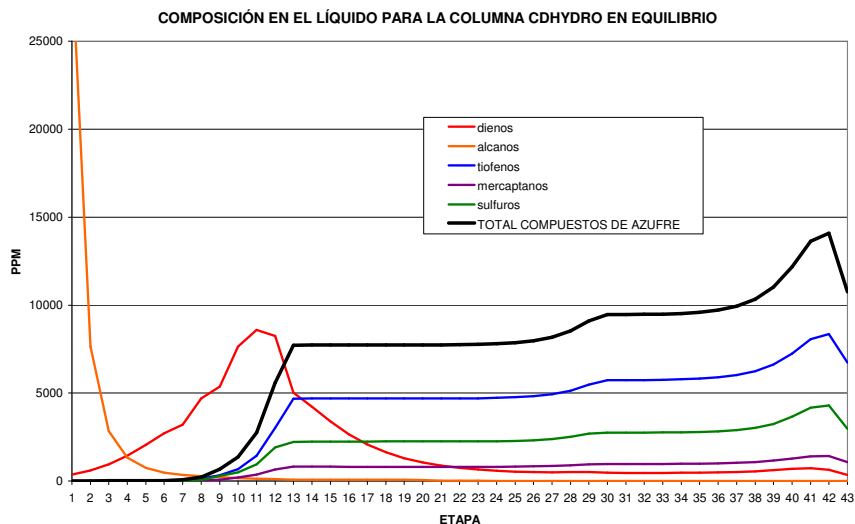


Figura 8.2 distribución de compuestos en el líquido para columna CDHYDRO

En la figura (8.3) se muestran el perfil de temperatura para la columna CDHYDRO modelada bajo el concepto de etapa en equilibrio.

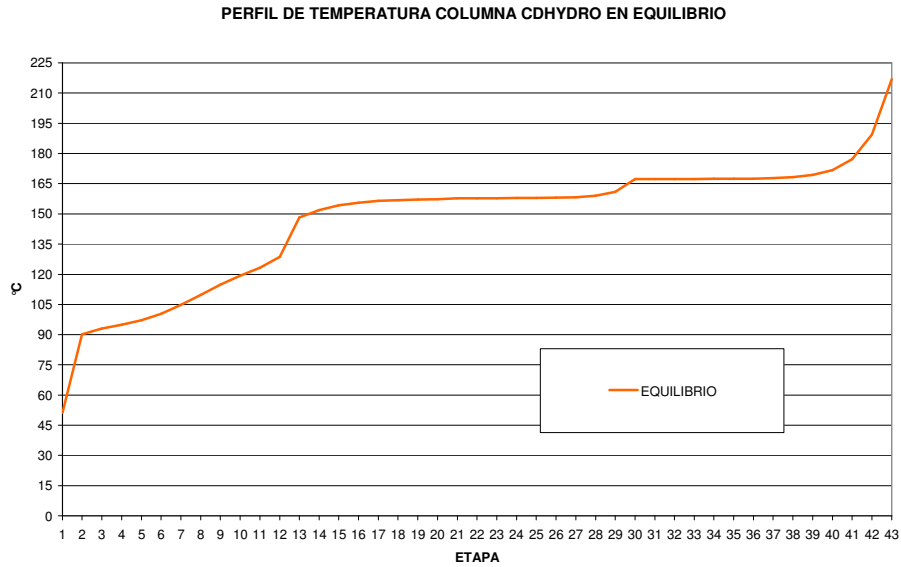


Figura 8.3 Perfil de Temperatura para la columna CDHYDRO.

En la figura (8.4) se muestran los perfiles de concentración en el vapor para los grupos de los compuestos con contenido de azufre presentes en la nafta resultados (dienos, alcanos, tiofenos, mercaptanos y sulfuros), incluyendo la formación del sulfuro de hidrógeno en la columna CDHDS modelada bajo el concepto de etapa en equilibrio.

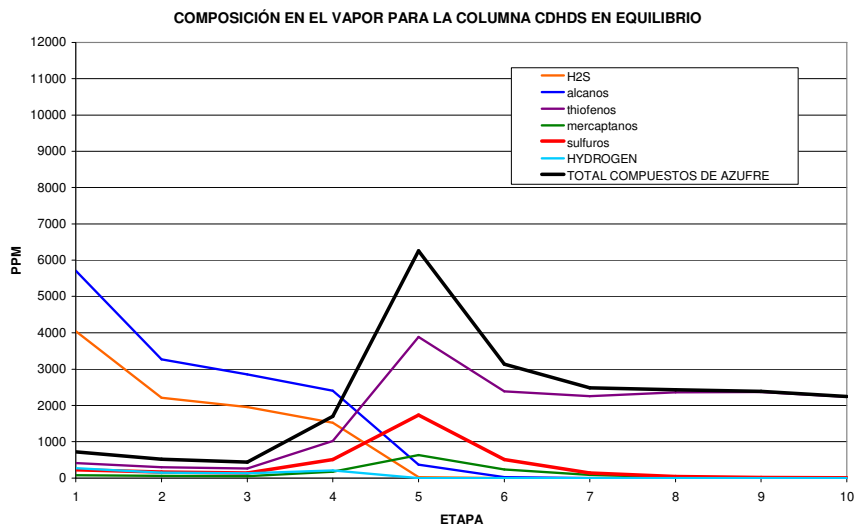


Figura 8.4 Distribución de compuestos en el vapor para la columna CDHDS

En la figura (8.5) se muestran los perfiles de concentración en el vapor para los grupos de los compuestos con contenido de azufre presentes en la nafta resultados (dienos, alcanos, tiofenos, mercaptanos y sulfuros), incluyendo la formación del sulfuro de hidrógeno en la columna CDHDS modelada bajo el concepto de etapa en equilibrio.

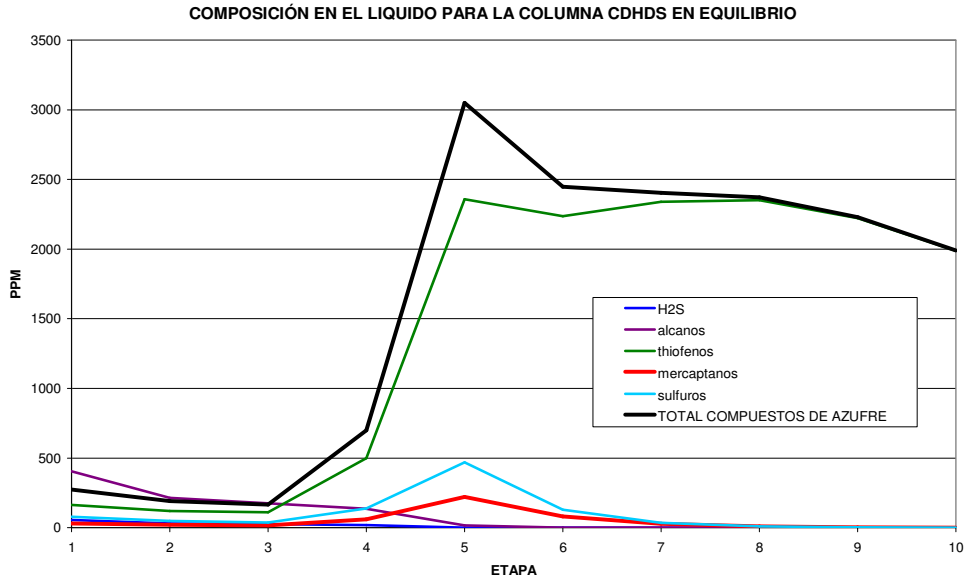


Figura 8.5 Distribución de compuestos en el líquido para la columna CDHDS

En la figura (8.6) se muestran el perfil de temperatura para la columna CDHDS modelada bajo el concepto de etapa en equilibrio.

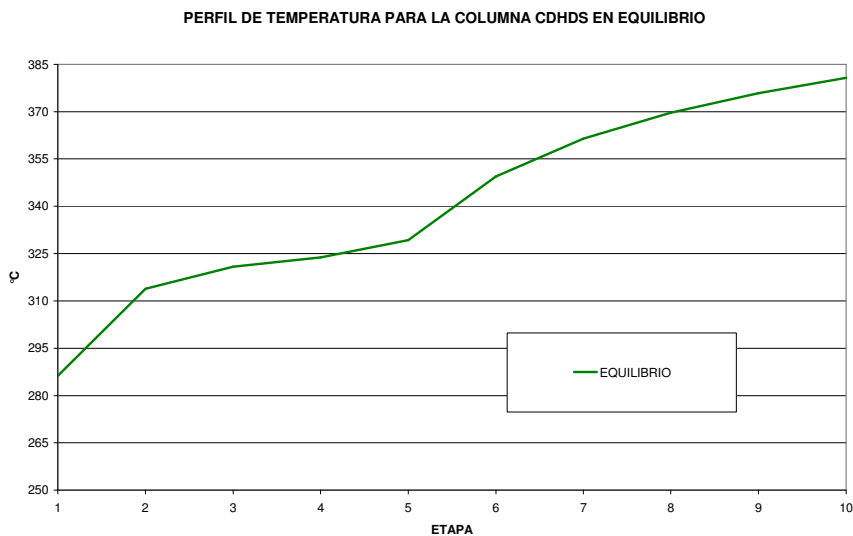


Figura 8.6 Perfil de Temperatura para la columna CDHDS.

La figura (8.7) se observa el perfil de concentración para los grupos de compuestos (dienos, alcanos, tiofenos, mercaptanos y sulfuros) para el vapor de la columna CDHYDRO en no equilibrio.

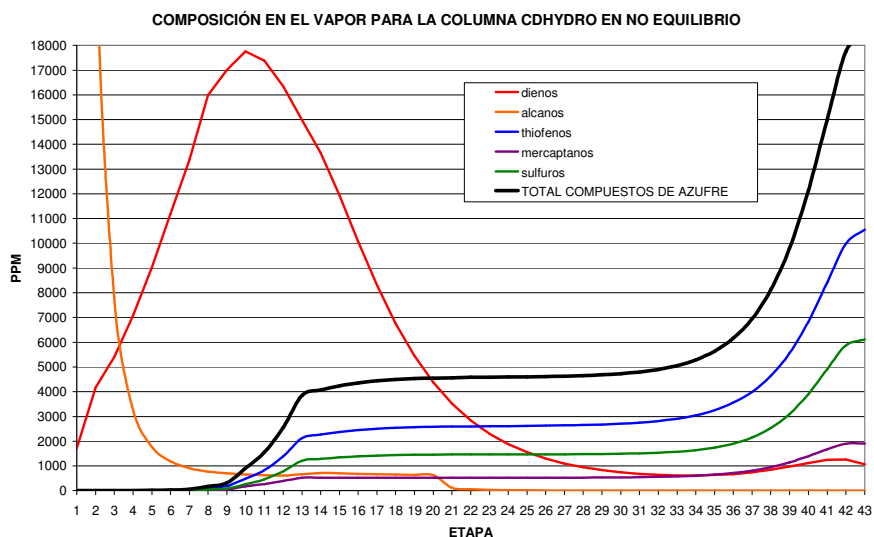


Figura 8.7 distribución de compuestos en el vapor para la columna CDHYDRO.

La figura (8.8) muestra el perfil de concentración para los grupos de compuestos (dienos, alcanos, tiofenos, mercaptanos y sulfuros) para el líquido de la columna CDHYDRO en no equilibrio; la cual se observa el bajo contenido en el área de rectificación de la columna, tomando en cuenta que el producto LCN es extraído en el líquido en la etapa 7 (plato 6).

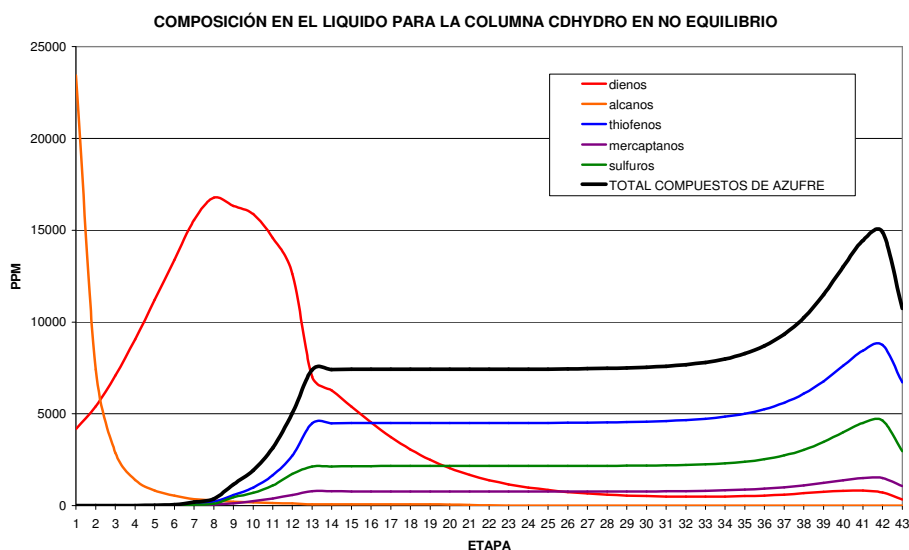


Figura 8.8 distribución de compuestos en el líquido para la columna CDHYDRO

En la figura (8.9) se muestran el perfil de temperatura para la columna CDHYDRO modelada bajo el concepto de etapa en equilibrio y en no equilibrio; para el caso de no equilibrio, las temperaturas del líquido y del vapor son muy similares a lo largo de las etapas 15 a 38, pero se observa cierta diferencia en las etapas empacadas (donde se lleva a cabo la reacción) y los platos adyacentes.

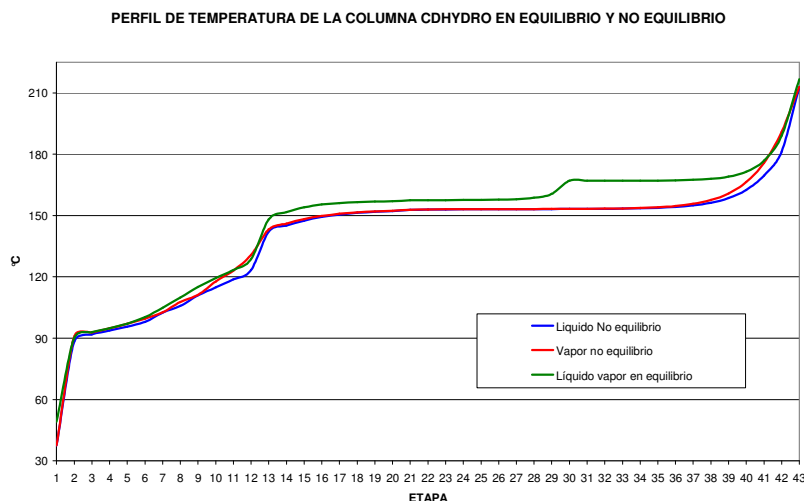


Figura 8.9 perfil de temperatura para CDHYDRO en equilibrio y no equilibrio.

En la figura (8.10) se muestran los perfiles de concentración en el vapor para los grupos de los compuestos con contenido de azufre presentes en la nafta resultados (dienos, alcanos, tiofenos, mercaptanos y sulfuros), incluyendo la formación del sulfuro de hidrógeno en la columna CDHDS modelada bajo el concepto de etapa en no equilibrio.

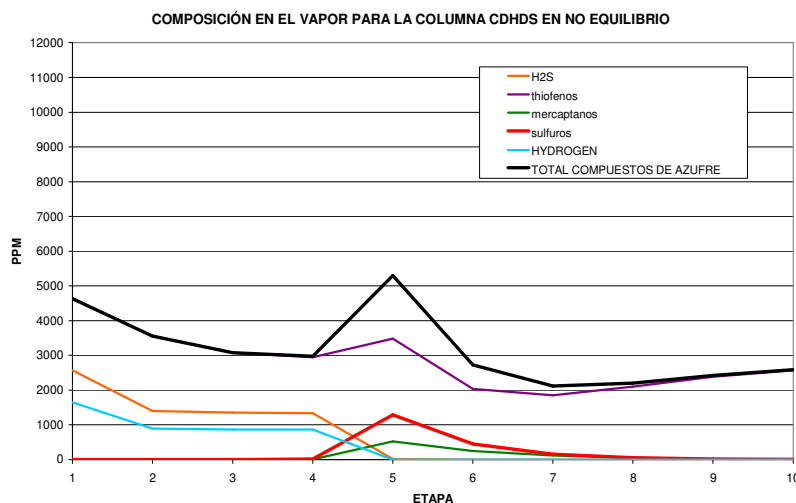


Figura 8.10 distribución de compuestos en el vapor para la columna CDHDS.

En la figura (8.11) se muestran los perfiles de concentración en el líquido para los grupos de los compuestos con contenido de azufre presentes en la nafta resultados (dienos, alcanos, tiofenos, mercaptanos y sulfuros), incluyendo la formación del sulfuro de hidrógeno en la columna CDHDS modelada bajo el concepto de etapa en no equilibrio.

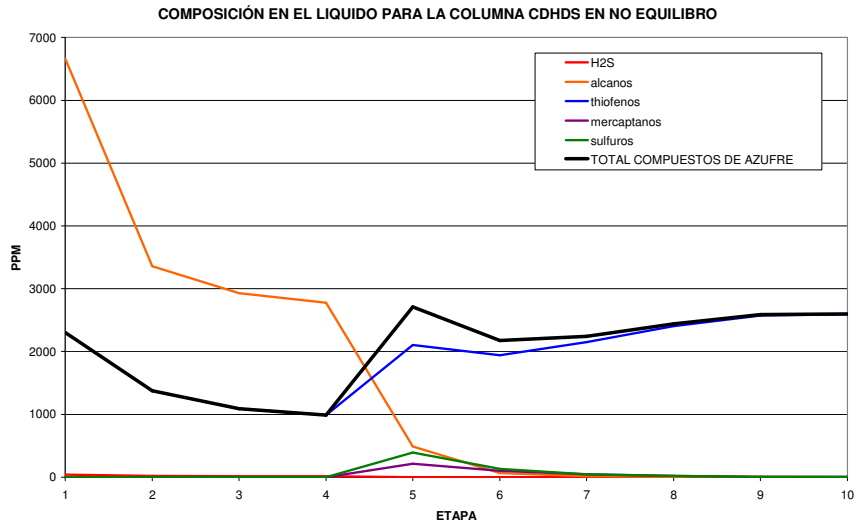


Figura 8.11 distribución de compuestos en el líquido para la columna CDHDS.

En la figura (8.12) se muestran el perfil de temperatura para la columna CDHDS modelada bajo los concepto de etapa en equilibrio y etapa en no equilibrio.

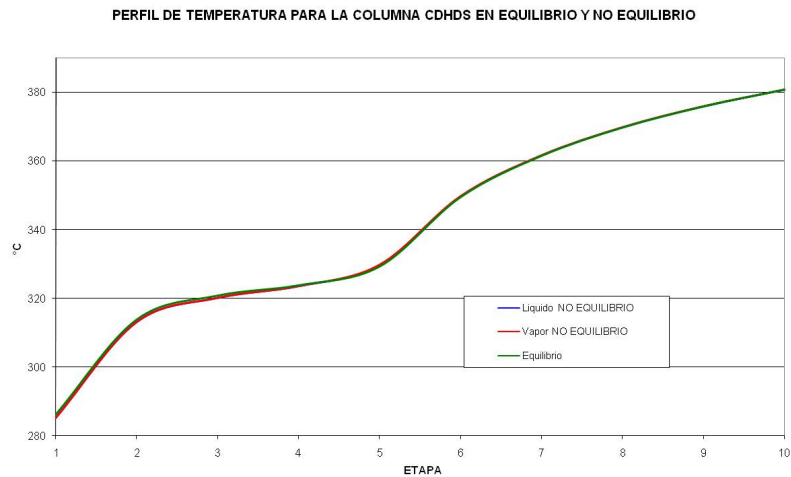


Figura 8.12 perfil de temperatura en la columna CDHDS.

En la figura (8.13) se observa el resultado para la simulación en equilibrio de los perfiles de composición en el vapor en partes por millón de azufre.

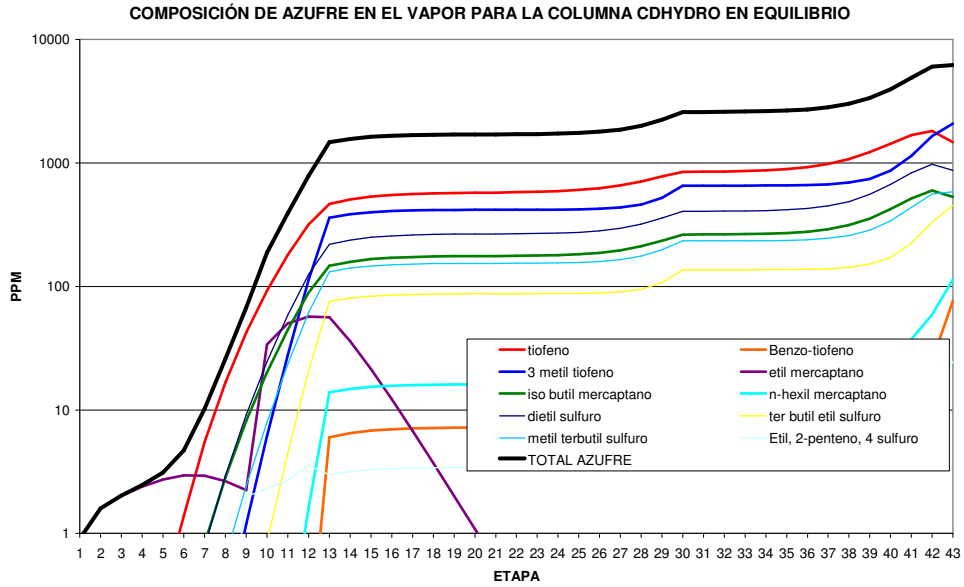


Figura 8.13 Perfil de composición para los compuestos de azufre en la columna CDHYDRO

En la figura (8.14) se observa el resultado para la simulación en equilibrio de los perfiles de composición en el líquido en partes por millón de azufre.

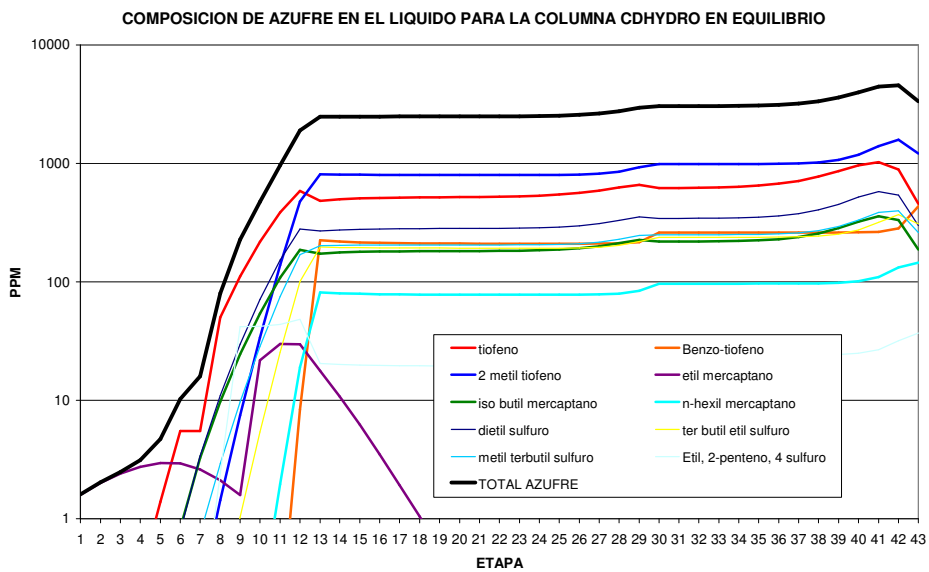


Figura 8.14 Perfil de composición para los compuestos de azufre en la columna CDHYDRO

En la figura (8.15) se observa el resultado para la simulación en equilibrio de la columna CDHDS de los perfiles de composición en el vapor en partes por millón de azufre.

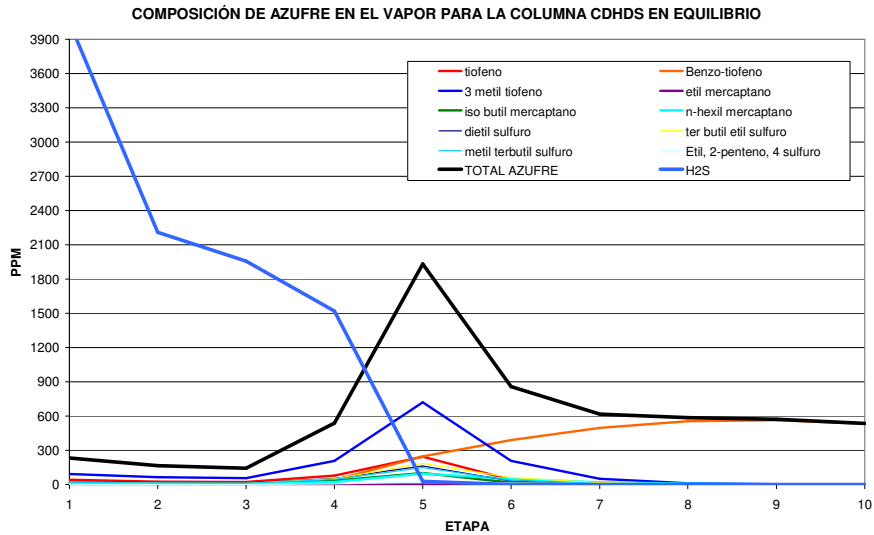


Figura 8.15 perfil de concentración de azufre en la columna CDHDS

En la figura (8.16) se observa el resultado para la simulación en no equilibrio de la columna CDHDS de los perfiles de composición en el vapor en partes por millón de azufre.

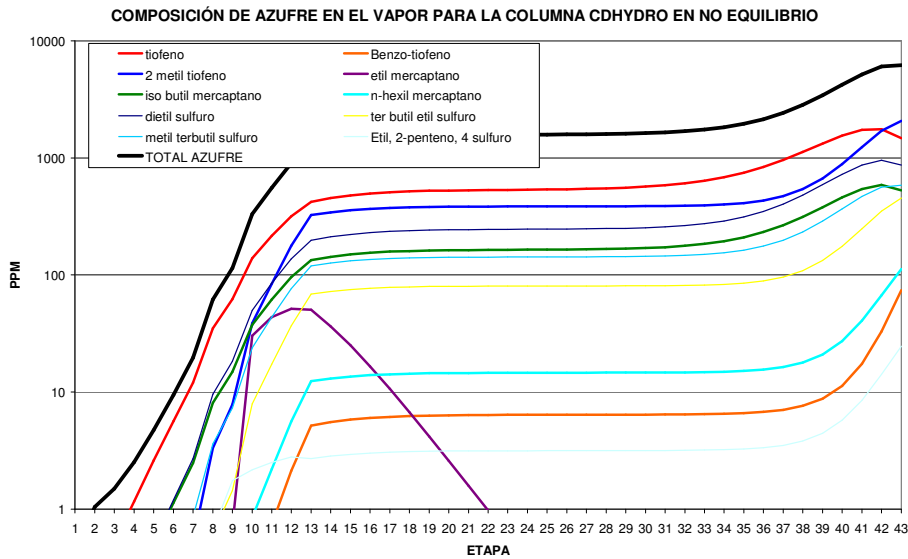


Figura 8.16 perfil de concentración de azufre en la columna CDHDS

En la figura (8.17) se observa el resultado para la simulación en no equilibrio de la columna CDHYDRO de los perfiles de composición en el líquido en partes por millón de azufre.

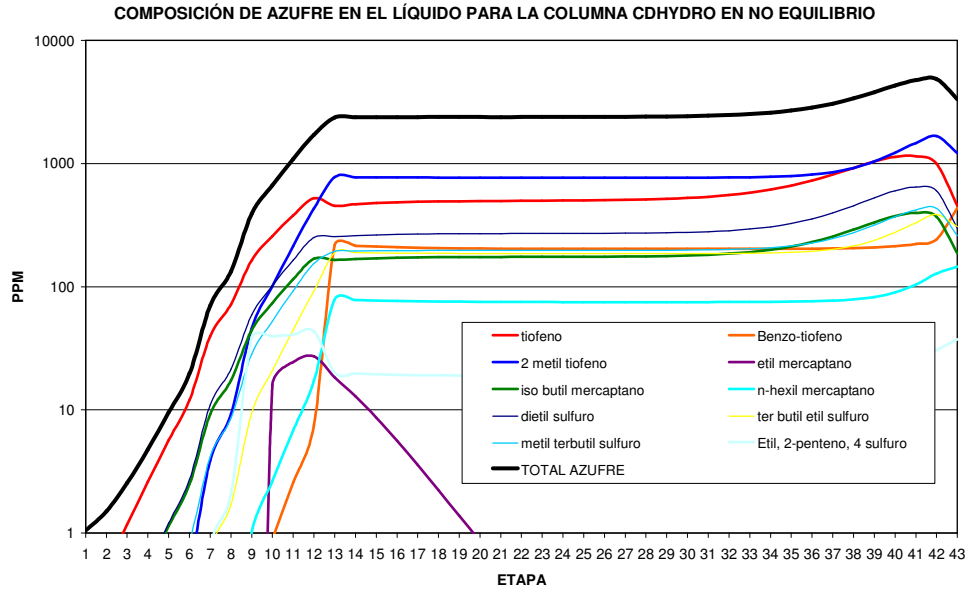


Figura 8.17 perfil de concentración de azufre en la columna CDHYDRO

En la figura (8.18) se observa el resultado para la simulación en no equilibrio de la columna CDHDS de los perfiles de composición en el vapor en partes por millón de azufre.

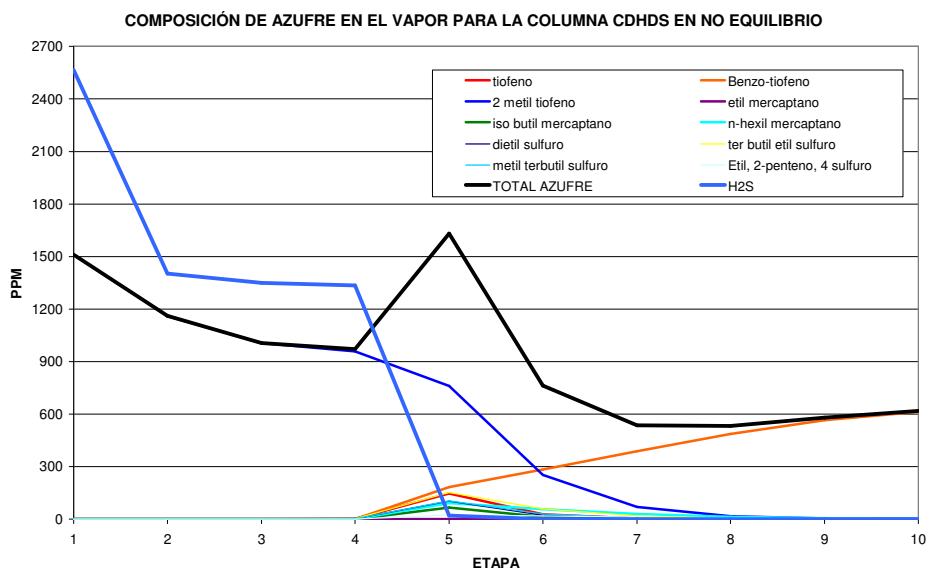


Figura 8.18 perfil de concentración de azufre en la columna CDHDS

En la figura (8.19) se observa el resultado para la simulación en no equilibrio de la columna CDHDS de los perfiles de composición en el líquido en partes por millón de azufre.

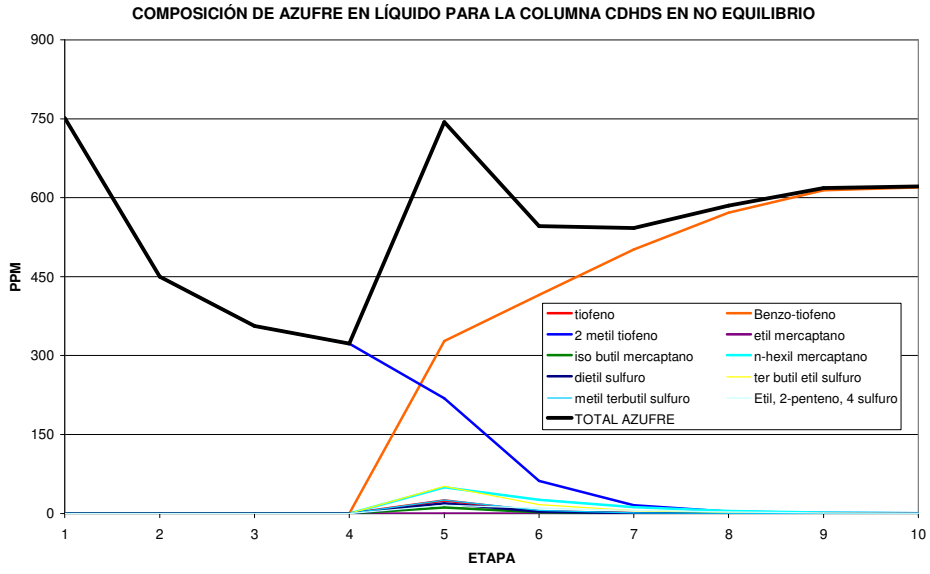


Figura 8.19 perfil de concentración de azufre en la columna HDS

9. CONCLUSIONES.

La investigación se enfocó en primera instancia en la modelación de la nafta; primero fue necesario caracterizar la nafta, la información proporcionada por CDTech se limita solo a compuestos de 5 carbonos; la simulación es llevada a cabo mediante diseño y ajuste de flujos como producto destilado, fondos y/o reflujo por lo tanto se corre el riesgo de que las columnas no convergieran o arrojaran resultados erróneos.

De aquí surgió la primer, y más compleja limitante; para este caso en particular la incógnita son los componentes en la alimentación $f_{i,j}^V$, $f_{i,j}^L$, según la figura (3.1), los cuales son desconocidos por lo que es necesario intuirlos; CDTech expone el proceso ejemplificando con hidrocarburos y compuestos con contenido de azufre de 5 carbonos, al realizar la primera simulación se detecta que esto no es factible, ya que la columna (7101) no converge debido a las grandes cantidades de compuestos con punto de ebullición relativamente bajos, por lo que es imposible recircular la cantidad necesaria en los domos de la columna (7101) a la presión y temperatura dadas.

Apoyado en las caracterizaciones hechas para la nafta de craqueo catalítico [07] y [19] es posible hacer una estimación de los compuestos presentes en la nafta con 5, 6 y 7 carbonos, que para fines prácticos.

La segunda limitante fue que solo se pueden incluir 15 compuestos en los ensayos de destilación normalizada ASTM D86, por lo que se tuvo que hacer varias acotaciones en los compuestos con contenido de azufre y las olefinas (tabla 7.3 y 7.4).

Una vez caracterizado las fracciones peso de los compuestos de azufre y olefinas, se introdujeron en los ensayos de nafta ya que el software Aspen Plus para generar los pseudo-componentes de la nafta alimentada.

Las reacciones, para el caso de las simulaciones en equilibrio el software Aspen Plus acepta datos de conversión en función de la temperatura; mientras que para el caso de la simulación en no equilibrio son necesarios los coeficientes de la ecuación de cinética.

Para este caso específico, se encuentra en el material técnico presentado por CDTech un gráfica con la fracción de conversión en función de la temperatura (figura 7.2) de la cual por medio de una regresión multivariable es posible

ajustar a la ecuación (6.12) para realizar la modelación de las columnas 7101 y 7201 en equilibrio, observándose los resultados en la figura (7.3) y la tabla (7.6).

Por el lado de la modelación en no equilibrio Robinson & Dolbear [23], ofrecen los coeficientes cinéticos para las reacciones de hidrogenación e hidrodesulfuración.

Para este caso particular, se encontraron coeficientes de las correlaciones (6.12) y (6.14) en función del total de componentes ya sea olefinas o compuestos de azufre, dados para un margen de pesos moleculares y no para cada reacción en específico para este caso se consideró válido debido a que la principal operación en estas columnas es la destilación, las composiciones de los reactivos son relativamente pequeñas por lo cual se asumió que la liberación o absorción de calor por la reacción sería despreciable.

Revisando los resultados del capítulo 8 se observa gran similitud en los perfiles de concentración, concentración de los productos finales, cálculos de los ensayos de destilación normalizada ASTM D 86, siendo el valor donde más divergen las modelaciones con los datos de diseño ofrecidos por CDTech son valores arrojados para el producto HCN, mostrados en la tabla 8.4, sin embargo comparándolos con los resultados del ensayo ASTM D86 calculado para la corriente de alimentación (tabla 8.1) es de notar que tienen similitudes y es ligeramente más pesado.

Con respecto a la modelación en equilibrio, los resultados arrojados por el simulador comercial Aspen Plus son muy parecidos a los datos de diseño proporcionados por CDTech, por lo que se concluye que la caracterización de la nafta es adecuada y la modelación del sistema es correcta.

En teoría la simulación en no equilibrio es más exacta debido a que toma en cuenta mucho más factores en la modelación, sobre todo las transferencias de masa interfaciales, sin embargo esta modelación tiene la contraparte de que si no se tienen los datos suficientes los resultados pueden divergir de la realidad echando por la borda la complejidad de la simulación, para este caso en particular al igual que la simulación en equilibrio se considera es adecuada, debido a la similitud con los datos proporcionados por CDTech.

13. BIBLIOGRAFIA.

- [01] Babak Jajuee, Argyrios Margaritis*, Dimitre Karamanev, Maurice A. Bergougnou, Application of surface-renewal-stretch model for interface mass transfer, *Chemical Engineering Science* 61, p. 3917 – 3929 (2006).
- [02] Baehr H.D., Stephan Karl, Heat and Mass Transfer, Springer, 1998, pg 80-87.
- [03] Barbosa y Doherty The influence of equilibrium chemical reactions on vapor-liquid phase diagrams *Chem. Engng Sci.*, 43, p. 529, (1988).
- [04] Berger Rob. J., E. Hugh Stitt*, Guy B. Marin, Freek Kapteijn, Jacob A. Moulijn, Chemical reaction kinetics in practice, Euroquin, Volume 5, no. 1, (2001).
- [05] Chan, H. and Fair, J.R., "Prediction of Point Efficiencies in Sieve Trays: 1. Binary Systems, 2. Multicomponent Systems," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23, p. 814, (1984).
- [06] Chang long Yin, Fuel Processing Technology, 79, p. 137, (2002).
- [07] Chernysheva, E. A., T. V. Usova, and A. I. Izmashkina, 2005, SECONDARY NAPHTHAS AS COMPONENTS OF HYDROTREATING FEEDSTOCK, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, Vol. 41, No. 2, (2005).
- [08] CLEARY y DOHERTY, Separation of closely boiling mixtures by reactive distillation. 2. Experiments *Ind. Engng Chem.*, 24, p. 1071, (1985).
- [09] Dankwerts, P.V., Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Industrial & Engineering Chemistry* 43, p. 1460–1467, (1951).
- [10] David S. J., Pujado Piter R, Handbook of Petroleum Processing, Springer, (2006).
- [11] E.J. Henley, J.D. Seader, Operaciones de Separación por etapas, p. 612, (1990).
- [12] Dobbins, W.E., The Nature of the Oxygen Transfer Coefficient in Aeration Systems. Biological Treatment of Sewage and Industrial Wastes, vol. 1, pt. 2-1. Reinhold, New York, p. 141–148, (1956).

- [13] Dufour, Kuiken, G. D. C. Thermodynamics Irreversible Processes: Applications to Diffusion and Rheology. Wiley, Chichester, U.K., (1994).
- [14] Grester, J.A., Hill, A.B., Hochgraf, N.N., and Robinson, D.G., "Tray Efficiencies in Distillation Columns," AIChE Report, (1958).
- [15] Higbie, R., The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. Transactions of the A.I.Ch.E. 31, p. 365–389, (1935).
- [16] A. Kayode Coker, Ph.D., Modeling of Chemical kinetics and Reactor Design, Gulf Professional Publishing, (2001).
- [17] KEYES, Esterification processes and equipment Ind. Engng Chem., p. 24, 109, (1932).
- [18] King, C.J., Separation Processes, Second Edition, McGraw-Hill Company, (1980).
- [19] Jenő Hancsók*, Szabolcs Magyar, Krisztián Juhász, and Dénes Kalló, HDS, HDN and HDO of FCC gasoline spiked with benzothiophene over PtPd/H-USY Topics in Catalysis Vol. 45, Nos. 1–4, (August 2007).
- [20] Krishna, R. and J. A. Wesselingh, The Maxwell-Stefan approach to mass transfer, Chemical Engineering Science, Vol. 52, No. 6, p. 861-911, (1997) .
- [21] Terrill, SYLVESTRE y DOHERTY Separation of closely boiling mixtures by reactive distillation. 1. Theory *Ind. Engng Chem.*, **24**, 1062, (1985).
- [22] Onda, K., Takeuchi, H., and Okumoto, Y., "Mass Transfer Coefficients between Gas and Liquid Phases in Packed Columns," J. Chem. Eng., Japan, 1, p. 56, (1968).
- [23] Paul R. Robinson and Geoffrey E. Dolbear, Practical Advances in Petroleum Processing, Volume 1 CAP 7: HYDROTREATING AND HYDROCRACKING: FUNDAMENTALS, Springer (2006).
- [24] Paul R. Robinson and Geoffrey E. Dolbear, Practical Advances in Petroleum Processing, Volume 2, springer (2006).
- [25] [Scheffe, R.D. and Weiland, R.H., "Mass Transfer Characteristics of Valve Trays" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, p. 228, (1987).

- [26] Sunmacher, kaid and Achim Kienle, Reactive Distillation Status and Future, Wiley, (2002).
- [27] Taylor, Kooijman and Hung J.S., "A Second Generation Nonequilibrium Model for Computer Simulation of Multicomponent Separation Process", Computers Chem. Engng, 18, 205-217, (1994).
- [28] Taylor, R., Krishna, R., Multicomponent Mass Transfer" John Wiley & Sons Inc, EEUU (1993).

13. ANEXOS.

**Ultra Low Sulfur Gasoline
via Commercially Proven
Catalytic Distillation**



Ultra Low Sulfur Gasoline via Commercially Proven Catalytic Distillation



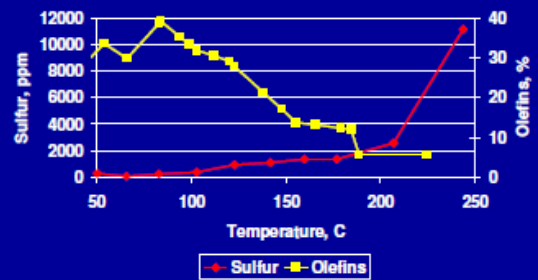
Gasoline Desulfurization Requirements

- Pool sulfur specification
 - Europe
 - European Union
 - 50 ppm max - 2005
 - 10 ppm max
 - available 2005
 - standard 2008
 - US, Canada
 - 30 ppm avg - 2002 to 2008
 - Future
 - 15 - 10 - 5 ppm? - 2005+
 - México
 - 300 / 500 ppm max (150 avg) - 2004
 - 80 ppm max (30 avg) - 2006 / 2008

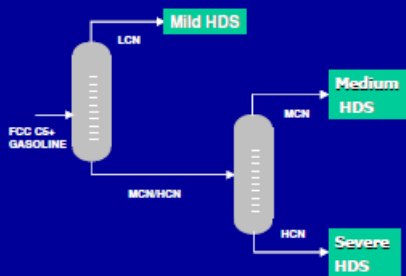
Modern Refinery Requirements

- Maximize refinery margin
- Minimize refinery downtime/shutdown costs
- Minimum FCC turnaround cycle – 5 years
- Avoid any FCC downstream shutdowns
 - Choose FCC gasoline HDS technology wisely

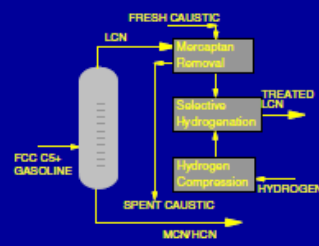
FCC Gasoline Feed Composition



Optimized FCC Gasoline HDS



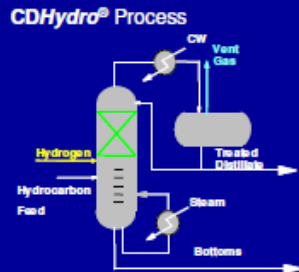
Conventional FCC LCN Treating



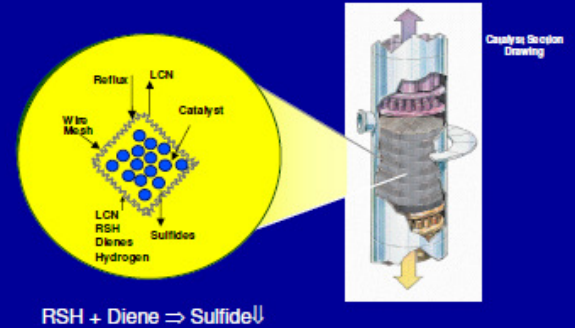
- Fractionate LCN from FCC Gasoline
- Caustic wash for mercaptan removal
 - ~90% effective
- Selective hydrogenation of dienes for alky/ethers
- Compression of makeup hydrogen

Hydrogenation/Distillation

- Replace trays with structured distillation packing containing catalyst
- Add Hydrogen Feed
- Vent excess Hydrogen

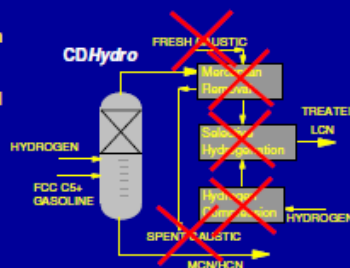


Catalytic Distillation

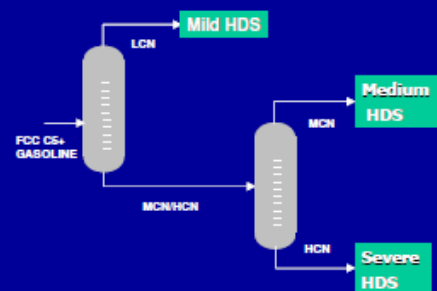


Improved LCN Treating

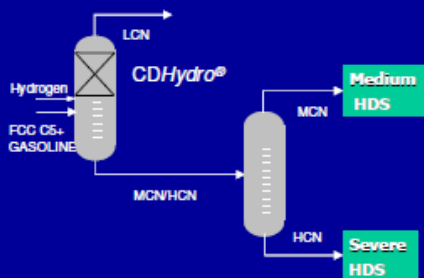
- Replace upper section with CDHydro (5-7 barg)
- Eliminate fresh caustic and caustic wash
 - < 1 ppm RSH
- Eliminate separate hydrogenation unit
- Eliminate hydrogen compression
- Boost octane via hydroisomerization



Conventional Optimized FCC Gasoline HDS

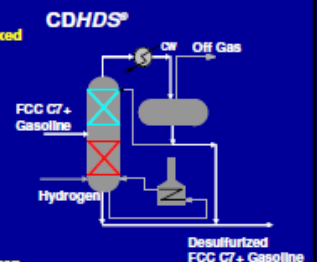


Optimized FCC Gasoline HDS

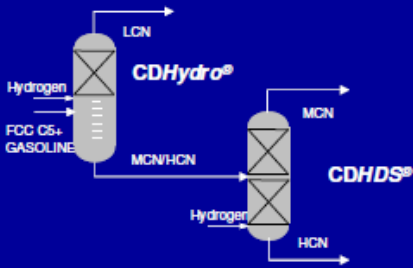


MCN/HCN Desulfurization

- Conditions milder than conventional fixed bed (17 barg vs 28+)
- > 90.5% HDS
- Heavy sulfur to bottom
- Light olefins to top
- Min octane loss
- Low H₂ consumption
- Low sulfur bottoms product good for gasoline or diesel
- No yield loss due to cracking
- No makeup compressor
- No mid-cycle shutdown for catalyst regen
- No feed storage required



CD Optimized FCC Gasoline HDS



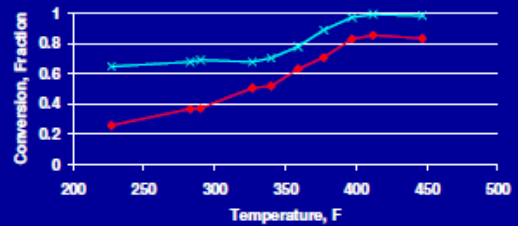
CDTECH FCC Gasoline Hydrotreating Experience

Licensee	Location	Technology	Application	S/U Date
Dia. Sham.	Sunray, Tx	CDHydro	RSH, Pd, Isom	4/96
Equilon	Mart. Ca	CDHydro	RSH, Pd, Pe	9/96
Pennzoil	Shreve, La	CDHydro	RSH, Pd, Isom	5/97
Motiva	Port Arthur, Tx	CDHDS	HDS	5/00
Irving Oil	Canada	CDHydro	RSH	11/00
Irving Oil	Canada	CDHDS	HDS	11/00
Veba Oel	Germany	CDHydro	RSH	11/01
ChevronTarlaco	Pembroke, UK	CDHydro	RSH, Pd, Isom	1/02
ChevronTarlaco	Pembroke, UK	CDHDS	HDS	1/02
PetroChina	China	CDHydro	RSH, Pd, Isom	12/02
Motiva	Port Arthur, Tx	CDHydro	RSH, Pd, Pe	3/03
Motiva	Port Arthur, Tx	CDHDS	HDS	3/03
Hellenic	Azropomyos, Greece	CDHydro	RSH, Pd, Isom	9/03

13 units
>35 years
no fouling
No loss of
catalyst
activity

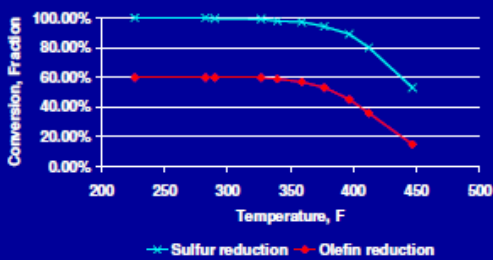
Why does CDTECH have less octane loss for a given olefin reduction?

CDHDS Selectivity Comparison MCN/HCN Feed



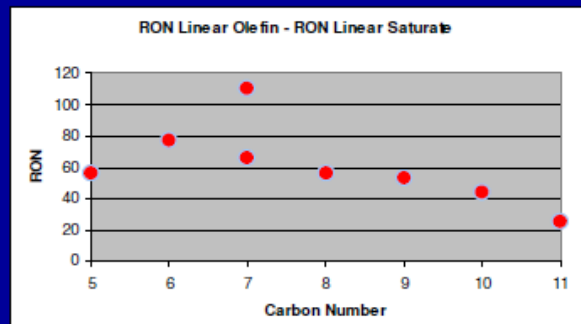
Olefin saturation is higher for heavy olefins

Conventional Fixed Bed Reactor Selectivity Comparison



Olefin saturation is higher for light olefins

Heavy Olefins Have Less Octane loss



Why is CDTECH's octane loss lower?

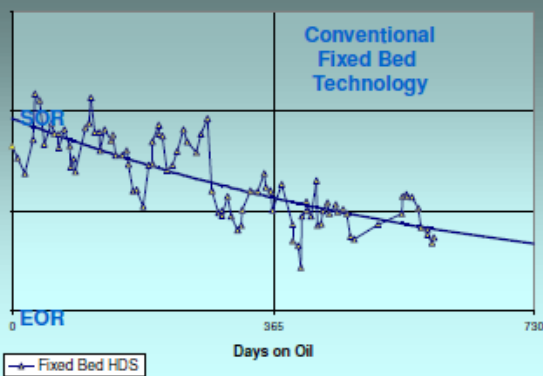
Answer:

- Conventional fixed bed hydrotreaters
 - Saturate primarily light olefins
 - Light olefin saturation causes high octane loss
- CDHDS
 - Higher saturation of heavy olefins
 - Less octane to lose in heavy olefins
 - Lower octane loss at a given olefin reduction

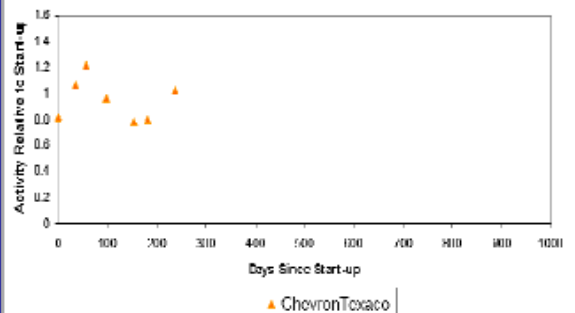
Why Does CDTECH Claim Longer Catalyst Life?

- Conventional fixed bed hydrotreaters
 - Olefins form oligomers
 - Oligomers form coke that fouls catalyst
 - Catalyst activity reduced
 - Regenerate or replace catalyst
- CDHydra/CDHDS
 - Olefins form oligomers
 - Oligomers removed by distillation
 - Catalyst stays clean
 - Replace catalyst at end of FCC cycle (5 years)
 - No mid FCC cycle shutdown required

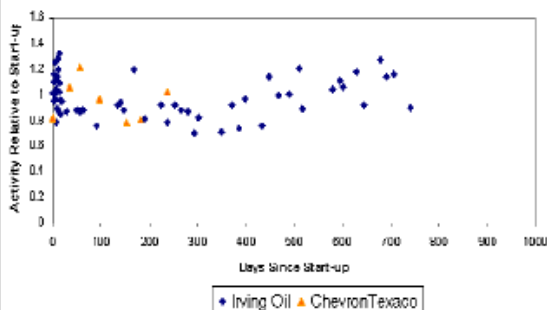
Commercial Catalyst Activity for FCC Gasoline HDS



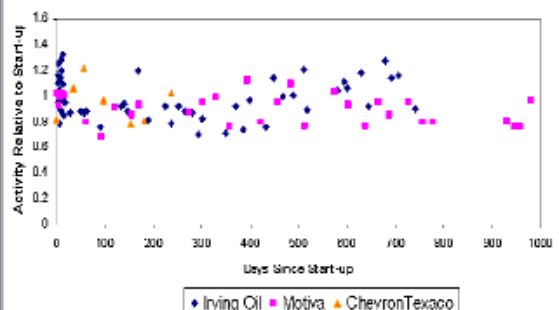
Catalyst Activity History for Commercial CDHDS Units



Catalyst Activity History for Commercial CDHDS Units



Catalyst Activity History for Commercial CDHDS Units



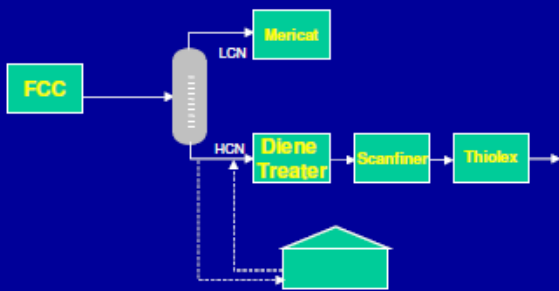
NPRA
CLEAN FUELS CHALLENGE
 August 2003

Flint Hills Resources, L.P.
LOW SULFUR GASOLINE PROGRAM

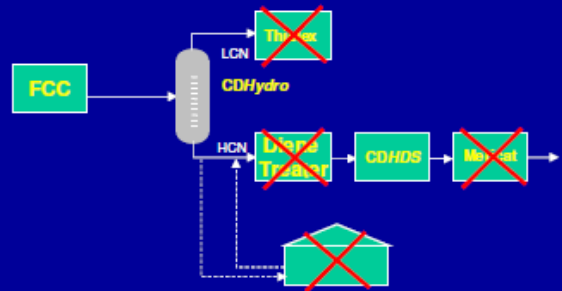
Key Facilities

- Prefractionator: 66 MBD
- SCANfining™ Unit: 45 MBD *- 2 year cycle*
 - ExxonMobil Research and Engineering Co.
- Caustic Treating/Sweetening
 - Merichem Thiolex™: 30 MBD
 - Merichem Mericat™: 45 MBD
- Hot Oil System
 - Hot Oil Heater: 190 MMBTU/H
~ \$150M TIC per Criterion discussion w/ Flint Hills (Octane loss = 3)

Flint Hills Flow Diagram



Flint Hills Flow Diagram



Phase II - Process Design

- Key Deliverables**
- PFD's, H&M Balance, Equipment Data Sheets
- Reliability Examples**
- Hot Oil Heater vs Rx Charge Heater
 - Diolefin Saturator Reactor *yes*

Flint Hills TIC Breakout

- HDS process related: \$115 million
- Conservative design: \$ 35 million
- Total: \$150 million

Long CDTECH Catalyst Cycle Reduces Capex

- Conventional Fixed Bed HDS
 - Feed diene removal required
 - Mid FCC cycle catalyst regeneration/replacement
 - Shutdown FCC or store HDS feed
- CDHydro/CDHDS
 - No feed diene removal required
 - No shutdown during FCC cycle
 - No FCC shutdown
 - No additional storage tanks
 - No additional capex required

FCC Gasoline HDS Commercial Status

- CDHydro
 - 9 commercial units in operation
 - 5 years guaranteed catalyst life
- CDHDS
 - 4 commercial units in operation
 - Motiva, Port Arthur (expanded)
 - Irving Oil, Saint John, NB
 - ChevronTexaco, Pembroke, UK
 - 5 years guaranteed catalyst life

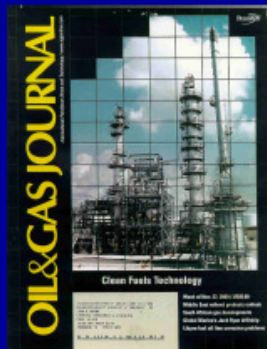
Motiva Port Arthur CDHDS

Phase 1

- 12,000 BPD HCN
- 90% HDS

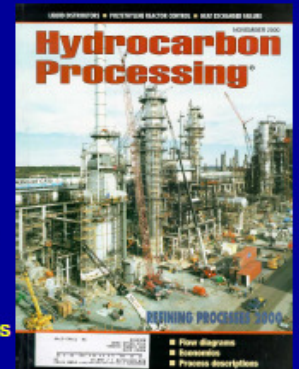
Phase 2

- Tier II - 30 ppm S
- ~50,000 BPD FRCN
- New CDHydro
- Additional CDHDS
- Future 10 ppm S capability
 - Demo 1400 ppm to <8ppm



Irving Oil Limited CDHydro/CDHDS

- Saint John, New Brunswick Canada
- 54,000 BPD RFCC gasoline
- November 2000 start up
 - < 1 month to acceptance
 - 150 ppm pool
 - 2 years ahead of regulations
- 2002
 - 30 ppm pool
 - 3 years ahead of regulations



Texaco

- Pembroke, UK
- 50,000 BPD full range FCC gasoline
- 1st CDHydro/CDHDS in Europe
- 1Q02 start up
 - UK ULSG supported by tax incentive



Equilon/Motiva/Deer Park Refining

- 7 refineries
- 275,000 bpd FCC gasoline capacity
- CDHydro and/or CDHDS
- Start-up 2002 - 2004

Valero Refining

- 5(+2) refineries
- World Fuels Today statement by Valero V.P.
 - For grassroots units, CDTECH has:
 - Lowest capital cost
 - Lowest octane loss
 - Lowest hydrogen consumption

PetroChina Announcement – 05/03/2003

- 2002 World Oil Industry Top Ten Technology Breakthroughs
 - 9 upstream technologies
 - 1 downstream technology
 - CDTECH's CDHydro/CDHDS FCC gasoline desulfurization

Conclusions

- **CDHydro**
 - Lowest sulfur and diolefins in LCN
 - Eliminates separate mercaptan and diolefin removal units
 - Boosts octane
- **CDHDS**
 - Lowest olefin loss via HDS
 - No diene pretreatment required
 - No regeneration/feed storage required
- **CDHydro/CDHDS**
 - Commercially proven
 - Most cost effective HDS in FR FCC CN
 - Long catalyst life via catalytic distillation
 - Only HDS technology to provide 5 year life
 - Low capital cost

Q&A

