

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

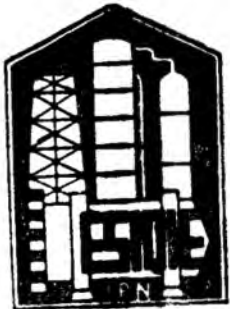
**SIMULACION DE UN REACTOR CATALITICO
PARA LA ISOMERIZACION**

TESIS PROFESIONAL

**PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO INDUSTRIAL**

P R E S E N T A

ALEJANDRA CISNEROS MARTINEZ



MEXICO, D. F.

JULIO 1991



SECRETARIA
DE
EDUCACION PUBLICA

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DIVISION DE SISTEMAS DE TITULACION 1 55

México, D.F., a 3 de mayo de 1991

Al(los) C Pasante(s)	Carrera.	Generación.
CISNEROS MARI INIZ ALEJANDRA GUILLERMO MASSIUI HUELGUERA NO. 139-B-302 COL. RIS. LA ESCALERA.	I.Q.I.	1985-1990

Mediante la presente se hace de su conocimiento que esta División acepta que el
C Ing. DR. ANTONIO MONTALVO ROBLES sea orientador
en el Tema de Tesis que propone(n) usted(es) desarrollar como prueba escrita en la opción
.. TESIS Y EXAMEN ORAL INDIVIDUAL bajo el
título y contenido siguientes:

SIMULACION DE UN REACTOR CATALITICO PARA LA ISOMERIZACION

- RESUMEN
INTRODUCCION
I.- GENERALIDADES
II.- QUIMICA DEL SISTEMA REACCIONANTE
III.º DESARROLLO DE UN MODELO MATEMATICO
IV.- CALIBRACION DEL MODELO
V.- AJUSTE DEL MODELO CON DATOS DE OPLRACION
VI.- ANALISIS DE SENSIBILIDAD DEL MODELO MATEMATICO
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES
BIBLIOGRAFIA
APENDICE

Se concede plazo máximo de un año para presentarlo a revisión por el Jurado

ING. BEATRIZ SIERRA BARRERA
VOCAL DE CARRERA

DR. ANTONIO MONTALVO ROBLES
EL PROFESOR ORIENTADOR
C.I.D. PROF. 166587

ING. HORTENSIA A. PULIDO ALIARO

ING. HECTOR VALDES PEREZ

EL JEFE DE LA DIVISION DE SISTEMAS
DE TITULACION

EL SUBDIRECTOR TECNICO

'l.f.a.

*Antes, en todas estas
cosas somos más que
vencedores por medio
de Aquel que nos amó.*

Romanos 8:37

A ti Señor, con todo mi amor por haberme permitido terminar con éxito una de mis metas más importantes sabiendo que contigo somos más que vencedores.

A mi mamá Lucero, con todo mi amor por todo el apoyo y cariño que me ha brindado durante toda mi vida.

A René con todo mi amor por todo su cariño y comprensión.

A mi abuelita Tere y a mi tía Rosy con todo cariño.

A mis primos Roberto, Luis y Juan Manuel con todo mi
cariño y admiración.

A mi escuela ESIQIE, con todo mi amor y respeto.

A todos los profesores de los que recibí sus conocimientos y consejos.

A todos mis amigos de la escuela que siempre recuerdo con cariño. En especial a:

Lydia Tovar

Belinda Castillo

Rosa María Crespo

Guadalupe Hernández

Guadalupe Martínez

Guillermo Cruz

Guillermo Herrera

A G R A D E C I M I E N T O S

A mi director de tesis y gran amigo el Dr. Antonio Montalvo por todo el apoyo brindado con sus valiosos conocimientos y sugerencias.

A la Gerencia de Operación de Petroquímica y a la Gerencia de Evaluación y Normalización de Procesos de Petróleos Mexicanos, por las facilidades otorgadas en la realización de este trabajo.

R E S U M E N

En esta tesis se presenta el desarrollo de un modelo matemático para simular la operación de un reactor catalítico destinado a la producción de para-xileno mediante la isomerización de orto-xileno, meta-xileno y etilbenceno.

El modelo matemático desarrollado toma en cuenta no tan sólo las reacciones entre los isómeros del para-xileno sino que se han incorporado reacciones laterales tales como la hidrogenólisis de los xilenos, la desproporción, la hidrogenación así como el rompimiento con hidrógeno de los compuestos nafténicos formando parafinas ligeras (metano a pentano).

Todo modelo con el que se pretenda reproducir lo que pasa en la vida real debe ser validado con datos reales. Esta validación se llevó a cabo, exitosamente, usando los datos de diseño de dos reactores que actualmente Petróleos Mexicanos opera en los centros Petroquímicos de Cangrejera y de Cosoleacaque, así como con datos de la operación actual del C. P. Cangrejera. Debe señalarse al hecho de que los parámetros del modelo usados para reproducir las condiciones de diseño no fueron los mismos que los usados para reproducir la operación actual; este hecho se debe a que los datos de diseño de

los reactores estuvieron basados en un cierto catalizador y en la actualidad ambas plantas usan un catalizador diferente al de diseño.

Por último, una vez que se logró validar el modelo matemático del reactor, se llevo a cabo un análisis de sensibilidad sobre la producción del para-xileno, usando como variables independientes la cantidad de hidrógeno de repuesto al circuito de isomerización, la temperatura de entrada de la carga al reactor, así como el flujo de recirculación de ligeros obtenidos en la misma planta y que consiste básicamente de tolueno, benceno y compuestos nafténicos de seis y ocho carbonos. Usando los resultados del análisis de sensibilidad, se construyó un "mapa de comportamiento" del circuito de isomerización el cual permite anticipar el efecto de las variables de operación importantes sobre la producción de para-xileno y el consumo de orto-xileno, meta-xileno y etilbenceno.

SIMULACION DE UN REACTOR CATALITICO
PARA LA ISOMERIZACION

I N D I C E

	PAGINA
R E S U M E N	
I N T R O D U C C I O N	1
C A P I T U L O I GENERALIDADES	7
C A P I T U L O II QUIMICA DEL SISTEMA REACCIONANTE	12
2.1. ESTUDIO DE LA ISOMERIZACION DE LOS XILENOS	
2.1.1. MECANISMO DE REACCION DE ISOMERIZACION	
2.1.2. EXPERIMENTOS ISOTOPICOS	18
2.1.3. ADSORCION DE LOS XILENOS EN EL CATALIZADOR	21
2.2. NATURALEZA DEL CATALIZADOR	23
2.2.1. CLASIFICACION DE CATALIZADORES HETEROGENEOS	
2.2.2. CATALIZADORES BIFUNCIONALES	24
2.2.3. ALUMINAS (OXIDOS DE ALUMINIO)	26
2.2.4. SILICA (OXIDO DE SILICIO)	30

C A P I T U L O I I I
DESARROLLO DEL MODELO MATEMATICO

3.1. REACCIONES PRINCIPALES DEL SISTEMA	32
3.2. VELOCIDADES DE REACCION	39

C A P I T U L O I V
CALIBRACION DEL MODELO

4.1. CALIBRACION CONTRA DATOS BIBLIOGRAFICOS	54
4.2. CALIBRACION CONTRA DATOS DE DISEÑO DE DOS PLANTAS DE PETROLEOS MEXICANOS	62
4.2.1. DATOS DE DISEÑO PARA EL REACTOR I.	
4.2.2. DATOS DE DISEÑO PARA EL REACTOR II.	68
4.2.3. CONCLUSIONES PRELIMINARES	71

C A P I T U L O V
AJUSTE DEL MODELO CON DATOS DE OPERACION

5.1. INTRODUCCION	74
5.2. DESCRIPCION DEL PROCESO DE ISOMERIZACION DE XILENOS	
5.3. DATOS DISPONIBLES PARA LLEVAR A CABO EL AJUSTE DEL MODELO.	78
5.4. ESTRATEGIA DE SIMULACION	80
5.5. RESULTADOS Y OBSERVACIONES	84
5.5.1. RECALIBRACION DEL MODELO	85
5.5.2. AJUSTE A LOS DATOS DE PLANTA	90

C A P I T U L O V I
ANALISIS DE SENSIBILIDAD

6.1. IMPORTANCIA DEL ANALISIS DE SENSIBILIDAD	97
6.2. VARIABLES DE OPERACION ANALIZADAS	
6.3. EFECTO DE LAS VARIABLES DE OPERACION SOBRE LA PRODUCCION DE PARA-XILENO	101
6.3.1. CONVERSION Y SELECTIVIDAD	
6.3.2. PRODUCCION Y CONSUMO DE LOS ISOMEROS	102
6.4. RESULTADOS	
6.4.1. CASO I	103
6.4.2. CASO II	113
6.4.2.1. COMENTARIOS	117
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	118
BIBLIOGRAFIA	125
APENDICE I	
VARIACION DE LA CONCENTRACION DE XILENOS EN EL REACTOR DE ISOMERIZACION	128
APENDICE II	
ECUACIONES REPRESENTATIVAS DEL MODELO MATEMATICO	139

I N T R O D U C C I O N

Como punto de partida de la presente tesis debe mencionarse los objetivos básicos que la motivaron:

- En primer lugar se puede mencionar el hecho, que a nadie escapa, de la importancia que ha adquirido en los últimos años el proceso de isomerización de xilenos debido a la cada vez mayor demanda que existe de para-xileno, el cual es materia prima para la fabricación de fibras poliéster de uso común en nuestros días, y que paradójicamente es el xileno que en menor proporción se encuentra en las gasolinas provenientes del crudo. (Como dato representativo de la ocurrencia de los xilenos en las gasolinas, el meta-, el orto- y el para-xileno se encuentran en una proporción de 20:15:8).
- Por otro lado, el proceso de isomerización de xilenos se lleva a cabo en unas condiciones de operación tales que, pequeñas variaciones de la calidad y/o cantidad de la carga así como de la temperatura de reacción, pueden provocar la destrucción de grandes cantidades de meta- y orto-xileno así como de etilbenceno que son materia prima para la producción del para-xileno.

De los dos párrafos anteriores resulta fácil de concluir lo importante que es el para-xileno en la industria actual así como lo delicado del proceso que se sigue para su producción.

Tomando como base los puntos señalados, resulta por demás importante, por no decir imprescindible, el poseer una herramienta de cálculo que permita analizar y evaluar el funcionamiento de una planta destinada a la producción de para-xileno; con tal propósito, se decidió tomar como tema de tesis el desarrollo de un modelo matemático para la simulación de la operación de un reactor de isomerización de xilenos, teniendo siempre presente que el modelo final que se desarrollara fuera lo suficientemente robusto como para reproducir condiciones actuales de operación, por un lado, y por otro que también fuera capaz de predecir el comportamiento del reactor bajo otras condiciones de operación las cuales, eventualmente, generan las condiciones de operación óptimas, de acuerdo al tipo de carga que se estuviera manejando.

El primer paso que se dió para llegar al desarrollo del modelo matemático fue, obviamente, una revisión bibliográfica encaminada a entender y definir cuales son las reacciones químicas que ocurren en un reactor como el que se pretende analizar.

El primer punto de controversia que se encontró fue el de definir cual es el mecanismo que realmente ocurre en la isomerización de los xilenos. Por un lado algunos autores como Hanson y Engel (Hanson y Engel, 1967) sugieren que la isome-

rización de xilenos ocurre por desplazamiento intermolecular de los grupos metilo del anillo bencénico, lo cual implica que cada uno de los xilenos se puede transformar en cualquiera de los otros dos xilenos.

Sin embargo, recientemente otro grupo de investigadores encabezados por Cortés y Corma (Cortés y Corma, 1978) han podido demostrar que sólo el meta-xileno puede transformarse a orto y a para-xileno simultáneamente, y que el orto-xileno (para-xileno) sólo se transforma a para-xileno (orto-xileno) pasando a través del meta-xileno. (En el capítulo II de esta tesis se presentan los resultados más relevantes de estas investigaciones).

Por otro lado y como parte de la complejidad del proceso de isomerización de xilenos, resulta que existe otro isómero de éstos que generalmente se encuentra en la carga a la planta. Este isómero es el etilbenceno el cual en las primeras licencias de los procesos de isomerización se tendía a excluirlo de la carga. Sin embargo, tomando en cuenta su perenne presencia (casi en la misma proporción que el orto-xileno), se desarrollaron nuevas licencias que incluyen catalizadores que isomerizan el etilbenceno a meta-xileno, principalmente, y éste a su vez se isomeriza a orto- y para-xileno. Estos nuevos catalizadores contienen platino en lugar de níquel como los originales (el platino tiene un poder deshidrogenante más fuerte que el níquel). El catalizador que se menciona más detalladamente en el capítulo II está formado por sílica- alúmina y 0.3 % peso de platino con un área superfi-

cial de 306 m²/g y un diámetro de partícula de 1.58 mm.

Un último ingrediente que viene a complicar aún más la química del sistema reaccionante es la presencia de hidrógeno en el sistema. El propósito fundamental del hidrógeno es bajar la tendencia de los reactivos a carbonizarse (disminuyendo su presión parcial) aunque también toman parte en algunos de los pasos intermedios de las isomerizaciones, además de que mantiene reducido al catalizador en caso de que hubiese elementos oxidantes. Ahora bien, si por un lado es cierto que el platino es un elemento fuertemente deshidrogenante esto ocurre cuando hay reactivos que deshidrogenan, pero en el sistema que se analiza la carga al reactor está constituida por elementos derivados de benceno, por lo que parte de estos compuestos sufren otra serie de reacciones laterales indeseables, y que consumen xilenos y etilbenceno, como son las siguientes:

- Hidrogenación del anillo bencénico y posterior rompimiento por el hidrógeno mismo (hidrogenólisis) hacia parafinas ligeras.
- Hidrogenólisis de los isómeros con la siguiente producción de tolueno y metano.
- Desproporción de los xilenos para producir tolueno y trimetilbenceno, el cual se puede usar como constituyente de la gasolina (producto degradado).

Con un sistema de reacciones tan complejo es fácil comprender lo difícil que es intentar modelarlo.

Una vez cubierta la primera fase de la investigación bibliográfica, la segunda consistió en tratar de encontrar algún modelo, sin importar su grado de simplificación e incluso de incompletitud, que sirviera como punto de partida para el desarrollo de un nuevo modelo adecuado a las plantas con las que cuenta Petróleos Mexicanos.

El trabajo que más se acercó a lo que se buscaba fue el desarrollado por Bhatia (Bhatia et al, 1989) el cual, si bien no contempla el sistema reaccionante en su totalidad, adolece de un error básico, según se detalla en el Apéndice I de esta tesis, se consideró como adecuado para empezar a trabajar sobre él y llegar al desarrollo final que se contempla para esta tesis.

Para terminar esta introducción, a continuación se presenta una breve descripción del contenido de la tesis.

Debido a la controversia que existe acerca del mecanismo que se lleva a cabo para la interconversión de los xilenos, en el capítulo II se encuentran descritos una serie de experimentos realizados por un grupo de investigadores interesados en este tema (Cortés y Corma, 1978, 1979) sugiriendo, de acuerdo a sus resultados, el tipo de mecanismo que posiblemente se lleve a cabo.

Como lo fundamental de este trabajo es desarrollar un modelo matemático para la isomerización de los xilenos, en el capítulo III se detalla el modelo desarrollado por Bhatia (1989) en donde también se presentan los parámetros cinéticos y termodinámicos fundamentales en que se basaron para empezar a

desarrollar el modelo. Después de los ajustes necesarios al modelo ya desarrollado, en el capítulo IV se introdujeron los datos de diseño de dos plantas de Petróleos Mexicanos calibrando el modelo con los datos bibliográficos existentes. Se realizó un ajuste que corresponde a la adición de algunas reacciones que involucran la aparición de nafténicos de 6 y 8 carbonos y de algunos ligeros y que eran necesarias introducir para apegarse a lo que realmente sucede en un sistema reaccionante de este tipo.

En el capítulo V se reajustó el modelo, esta vez con datos de operación, utilizando todo el "circuito de isomerización" y no solamente el reactor, debido al tipo de datos disponibles. Para realizar este ajuste, fue necesario usar el simulador de procesos HYSIM el cual fue un gran apoyo para poder llegar al ajuste final.

Por último, en el capítulo VI se presenta un análisis de sensibilidad, cambiando el valor de una serie de variables de operación y midiendo su efecto sobre la producción de paraxileno y sobre el consumo de los demás isómeros (orto-, meta-xileno y etilbenceno), obteniéndose una serie de conclusiones aplicables a la operación de la planta.

CAPITULO I

GENERALIDADES

En años recientes ha existido un gran interés sobre el proceso de isomerización de xilenos, principalmente debido al incremento en la demanda de para-xileno, el cual es un intermediario en la manufactura de productos tales como fibras poliéster, dacrón, resinas y plásticos diversos, etc. Debido a la gran demanda que existe del para-xileno, es deseable que los procesos de isomerización de xilenos sean lo más atractivos desde el punto de vista económico.

Una de las herramientas de mayor utilidad para alcanzar el propósito mencionado en el párrafo anterior es el modelo matemático del reactor de isomerización con el cual se podrían analizar alternativas para mejorar la producción del para-xileno. De acuerdo a los razonamientos anteriores, en este trabajo se plantea el desarrollo de un modelo matemático del reactor de isomerización, así como su solución, usando un catalizador de sílica-alúmina y platino siendo la principal ventaja de este catalizador el convertir el etilbenceno presente en la alimentación a para-xileno y orto-xileno. Antes de entrar en los detalles del desarrollo del modelo ma

temático del reactor de isomerización, se consideró conveniente situar al lector en cual es el tipo de planta que se desea analizar dentro de lo que se conoce como *tren de producción de aromáticos*. Con este propósito, en la figura 1 se presenta la sección del tren de aromáticos que de una u otra forma afecta la carga a la planta de isomerización de xilenos.

En la figura 1, las dos corrientes de entrada (toluenos/xilenos, P, y xilenos/etilbenceno/Aromáticos pesados, R) provienen de una misma planta (*Reformadora de Naftas*) cuyo producto líquido ha sido fraccionado en varias corrientes para finalmente obtener las alimentaciones que afectan directamente la operación de la planta de isomerización de xilenos.

La carga rica en xilenos R, proveniente de la *reformadora de naftas*, se alimenta a la columna I, donde por el fondo se separa una mezcla de orto-xileno y de aromáticos pesados y por el domo una mezcla de orto-, meta- y para-xileno así como etilbenceno. Esta última corriente constituye la carga a la planta de *cristalización* en la cual se separa el para-xileno producto, quedando una mezcla empobrecida en para-xileno, llamada *licor madre*, que constituye la carga propiamente dicho a la planta de *isomerización*.

Una de las corrientes de salida de la planta de *ISOMERIZA-
cion* constituida básicamente por productos ligeros (benceno,
tolueno, productos nafténicos de 6 y 8 carbonos, así como
compuestos parafínicos lineales) se envía para su procesa-
miento a una sección de la planta *reformadora de naftas*; la
otra corriente de salida, rica en para-xileno, se mezcla con
la carga rica en xilenos, R, a la columna I.

Por otra parte, el fondo de la columna I alimenta a la colum-
na II de donde se obtiene, por el domo, orto-xileno de alta
pureza; el fondo de la torre II se alimenta a la columna III
donde se obtiene por el domo, una corriente rica en aromáti-
cos pesados de 9 carbonos (metil-etil-benceno, trimetilbence-
no, cumeno, propil-benceno, etc) la cual constituye la carga
junto con tolueno a la planta desproporcionadora A, la cual
produce xilenos. El producto de esta última planta, conte-
niendo tolueno, xilenos y aromáticos pesados, así como bence-
no, se carga a la columna IV junto con la carga pobre en xi-
lenos proveniente de la *Reformadora*.

Por el domo de la columna IV se obtiene benceno de alta pu-
reza mientras que el fondo se fracciona, en la columna V en
tolueno y una mezcla de xilenos y aromáticos pesados que tam-
bién se alimenta a la columna I. Finalmente, parte del to-
lueno del domo de la columna V sirve de carga a la planta
desproporcionadora B en la cual sale benceno, tolueno y xi-
lenos; esta corriente constituye parte de la carga a la co-
lumna IV, ya descrita.

Según se observa en la figura 1, el para-xileno producido en la planta de *isomerización* se recupera en la planta de *cris-talización*, después de haber pasado por la columna I. Por otro lado los aromáticos pesados que se producen también en la planta de *isomerización* pasan por las columnas I, II y III, por la planta desproporcionadora A, por las columnas IV y V y, nuevamente por la columna I, después de haber sido convertidos en una mezcla de xilenos.

Tomando en cuenta la complejidad del tren de aromáticos, resulta evidente que intentar "optimizar" la producción de para-xileno únicamente en la planta de *isomerización* de xilenos resultaría una tarea estéril ya que esta planta está interconectada con otra serie de plantas y lo que es óptimo para una no necesariamente lo sería para las otras. Sin embargo, un primer paso para intentar encontrar las condiciones óptimas del tren de producción de aromáticos, incluyendo todos los productos que en él se obtienen requiere del desarrollo del modelo matemático de cada uno de los "subsistemas" y dentro de éstos está incluido, obviamente, el reactor de *isomerización* de xilenos, tema de esta tesis.

CAPITULO II

QUIMICA DEL SISTEMA REACCIONANTE

2.1. ESTUDIO DE LA ISOMERIZACION DE LOS XILENOS.

2.1.1. MECANISMO DE REACCION DE ISOMERIZACION.

En una serie de artículos especializados en que se estudia la isomerización catalítica de los xilenos en fase gaseosa, incluyendo el uso de hidrógeno y un catalizador bifuncional, (inciso 2.2.2), se postulan dos diferentes mecanismos como posibles rutas de reacción en la isomerización de los xilenos.

Algunos autores (Hanson y Engel, 1967) sugieren que la isomerización se lleva a cabo por transalquilación, es decir, por reacciones de desplazamiento intermolecular del tipo SN2 y que consiste en una reacción semejante al esquema que se presenta a continuación:



Por otra parte, otros autores (Cortés y Corma, 1978, 1979) han postulado el siguiente mecanismo de reacciones consecutivas.



Este último mecanismo procede por sustitución 1,2 intramolecular de los grupos metilo, por lo que el orto- y el para-xileno no pueden ser directamente interconvertidos uno en el otro, sino solamente a través del isómero meta.

En los trabajos de Cortés y Corma (1978) se describen dos series de experimentos con el orto-xileno a 400°C, variando la presión total de operación; una primera serie a 0.93 atm y la segunda a 14.93 atm. El reactor usado fue tubular, de acero inoxidable, de lecho fijo, con alimentación del hidrocarburo e hidrógeno. Los productos de reacción fueron condensados a 15°C y analizados cromatográficamente. El catalizador fue de sílica-alúmina con 4% peso de Níquel.

Los resultados obtenidos se presentan la tabla 2.1, y muestran que a ambas presiones, la isomerización es la reacción principal, teniendo al meta-xileno como producto principal y al para-xileno como producto secundario.

Por otra parte, los productos secundarios formados por la desproporción molecular e hidrogenólisis incluyen Tolueno (T), Benceno (B) y Trimetilbenceno (TMBs). El hecho de que el meta-xileno es en este caso el producto principal, se muestra con claridad en la figura 2.1, en donde se presentan la selectividad de los isómeros meta- y para-xileno como una función de $\log(1+\% \text{conversión})$, para poder interpretar los resultados a bajas conversiones y reducir los valores de alta conversión.

Tabla 2.1. Isomerización del orto-xileno a 400°C.

(Catalizador de Sílica-Alúmina con 4% de Ni).

(Cortés y Corma, 1978).

Peso Catal. (g)	W/F* (g-h/gmol)	Presión (atm)	Análisis de los productos (% mol)				
			M-x	P-x	To-lueno	Ben-ceno	Aromaticos Pesados
5.0	2.52	0.93	3.0	-	0.2	0.1	0.1
0.5	5.38	0.93	5.4	0.1	0.4	0.1	0.2
2.0	11.31	0.93	14.1	0.9	1.0	0.2	0.7
2.0	15.08	0.93	17.6	1.6	1.2	0.2	1.2
2.0	22.62	0.93	24.9	3.0	2.0	0.2	1.3
2.0	30.16	0.93	30.1	4.9	2.8	0.3	1.8
4.0	45.24	0.93	38.1	8.6	4.3	0.4	2.4
0.1	0.24	14.93	2.1	0.1	0.1	-	0.03
0.1	0.29	14.93	2.3	0.2	0.1	0.06	0.03
0.1	0.73	14.93	5.2	0.8	0.2	0.06	0.1
2.0	5.80	14.93	18.7	4.5	1.5	0.1	1.4
2.0	14.71	14.93	21.8	6.9	2.7	0.2	2.2

*F= Alimentación de Hidrocarburo

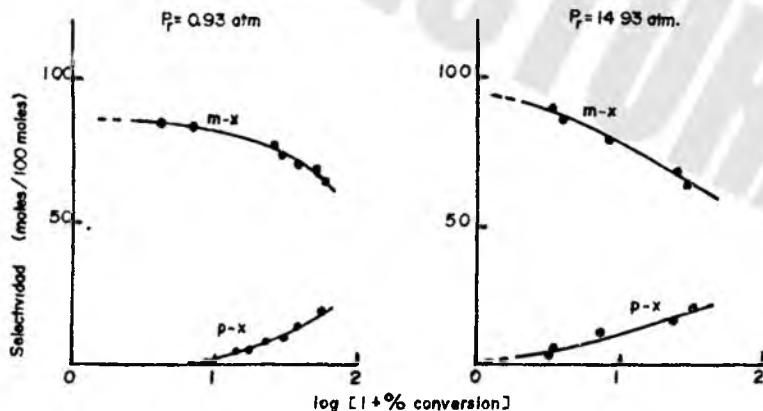


Fig. 2.1. Isomerización del o-xileno. (Cortés y Corma, 1978).

Se desarrollaron experimentos similares con una alimentación de meta-xileno y otra de para-xileno con el fin de poder determinar la distribución de productos con el avance de la reacción.

Los resultados se presentan en las tablas 2.2 y 2.3, respectivamente, con sus correspondientes diagramas de selectividad que aparecen en las figuras 2.2 y 2.3.

Tabla 2.2. Isomerización del meta-xileno a 400°C.

(Catalizador de Sílica-Alúmina con 4% de Ni).

(Cortés y Corma, 1978).

Peso Catal. (g)	W/F* (g-h/gmol)	Presión (atm)	Análisis de los Productos (% mol)				
			P-x	O-x	To-lueno	Ben-ceno	Aromáticos Pesados
0.3	1.09	0.93	1.1	0.5	0.1	-	0.04
1.0	4.73	0.93	4.7	2.8	0.7	0.02	0.40
1.0	10.30	0.93	9.1	6.0	1.1	0.03	0.60
6.0	13.76	0.93	12.1	8.7	1.1	0.03	0.60
6.0	21.74	0.93	15.1	11.2	1.2	0.04	0.80
6.0	44.12	0.93	22.0	18.2	7.8	0.40	3.60
0.1	0.75	14.93	2.2	1.0	0.1	-	0.03
0.1	1.02	14.93	2.7	1.4	0.1	0.02	0.03
0.4	2.94	14.93	7.6	5.4	0.7	0.10	1.10
2.0	5.78	14.93	14.6	11.1	1.9	0.10	2.20
2.0	7.27	14.93	15.4	11.9	1.9	0.10	2.20
2.0	14.60	14.93	16.2	12.9	3.7	0.30	4.60

*F=Alimentación de hidrocarburo.

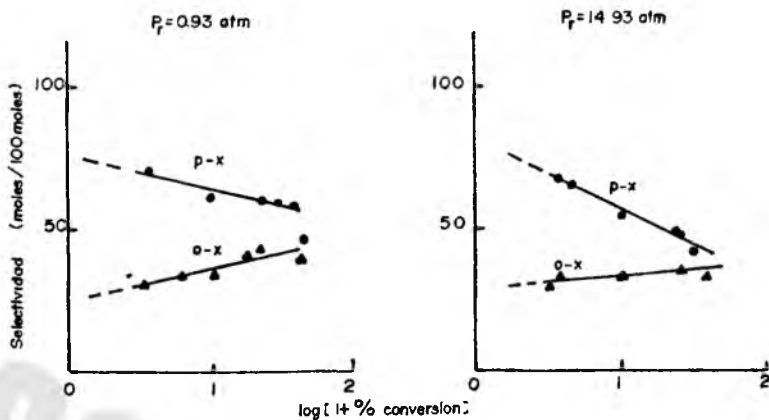


Fig. 2.2. Isomerización del m-xileno. (Cortes y Corma,1978).

Tabla 2.3. Isomerización del para-xileno a 400°C.

(Catalizador de Sílica-Alúmina con 4% de Ni).

(Cortés y Corma,1978).

Peso Catal. (g)	W/F* (g-h/gmol)	Presión (atm)	Análisis de los Productos (% mol)				
			M-x	O-x	To-lueno	Ben-ceno	Aromáticos Pesados
0.3	1.09	0.93	1.8	-	0.3	-	0.2
0.3	3.09	0.93	4.9	0.06	0.6	-	0.4
0.3	4.54	0.93	7.1	0.2	0.7	0.1	0.6
6.0	13.95	0.93	22.4	1.9	1.8	0.1	1.7
6.0	17.34	0.93	25.9	2.8	2.4	0.2	1.9
6.0	44.12	0.93	32.0	5.6	5.5	0.2	2.8
0.05	0.1	14.93	3.0	0.2	0.2	-	0.1
0.1	0.29	14.93	5.9	0.6	0.4	-	0.4
0.1	0.74	14.93	11.0	0.8	0.8	0.02	0.8
2.0	5.78	14.93	25.8	5.9	4.4	0.1	4.0
2.0	14.71	14.93	35.8	9.2	5.4	0.2	5.1

*F=Alimentación de hidrocarburo.

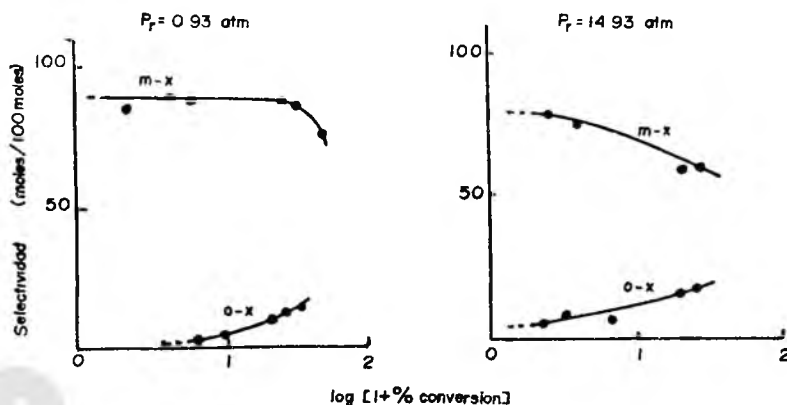
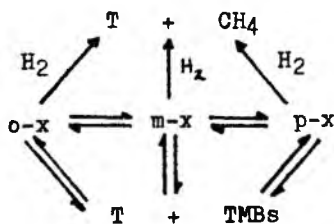


Fig. 2.3. Isomerización del p-xileno. (Cortés y Corma, 1978).

Se observa que el meta-xileno produce orto- y para-xileno desde el comienzo de la reacción, mientras que el para-xileno no se isomeriza inicialmente a meta-xileno y luego éste se isomeriza a orto-xileno.

De acuerdo a la información cinética encontrada se propuso el siguiente esquema de reacción global.



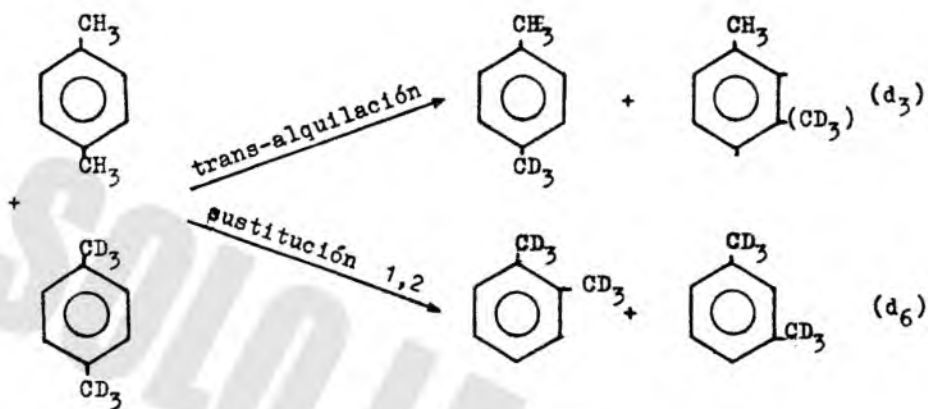
La hidrogenólisis de los tres xilenos a tolueno y metano resulta ser altamente irreversible, según se demuestra más adelante.

2.1.2 EXPERIMENTOS ISOTOPICOS.

El hecho de que la interconversión de los tres xilenos procede de una manera consecutiva dice muy poco acerca de la forma en que se lleva a cabo la isomerización, ya sea por transalquilación o por sustitución 1,2 de los grupos metilo de una molécula. Una forma simple de saber entre estos dos mecanismos cual es el que se lleva a cabo, es isomerizando una mezcla de xileno no deuterada (d_0) y otra hexadeuterada (d_6), $p\text{-C}_8\text{H}_{10}$ y $p\text{-CD}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CD}_3$ respectivamente. Para evitar la posibilidad de que haya un intercambio excesivo de hidrógeno-deuterio, los experimentos se llevaron a cabo sobre el catalizador de sílica-alúmina pero sin níquel y usando helio en vez de hidrógeno como diluyente en el cromatógrafo para el análisis. La única diferencia existente es, que el catalizador se desactiva más rápidamente y la hidrogenólisis desaparece, pero las actividades de isomerización inicial y la desproporción permanecen casi inalteradas. (Cortés y Corma, 1978)

Otro punto que se debe cuidar es la posible influencia de la metatesis, la cual es una reacción reversible en la distribución de productos deuterados. En este caso, se debe aceptar la posibilidad de que en una serie de reacciones se pudiera justificar la aparición de especies de d_3 , aun cuando se supone que la isomerización es sólo intramolecular. Por lo tanto, Cortés y Corma (1978) describen una corrida a baja conversión donde estas reacciones secundarias son de poca impor

tancia. A continuación se presentan los mecanismos de reacción.



Si se forma C₈H₇D₃ (d₃) en grandes cantidades, el mecanismo intermolecular juega un papel muy importante, pero si d₃=0 entonces la reacción procede por sustitución interna 1,2 de los grupos metilo.

Los resultados obtenidos en estas corridas se muestran en las Tablas 2.4 y 2.5.

Tabla 2.4. Isomerización de 63.6% de p-xileno más 36.4% de p-CD₃-C₆H₄-CD₃. (Cortés y Corma,1978).

	EXPERIMENTO	
	1D	2D
Temperatura de reacción, °C	465	465
Catalizador	Sílica-alúmina	
W/F HC (g-h/gmol)	1.54	30.86
H ₂ /EC (gmol/gmol)	3.6	3.6
Presión, atm	0.93	0.93
Análisis de los productos (%mol)		
o-xileno	0.6	14.2
m-xileno	5.2	43.3
p-xileno	92.0	25.5
Tolueno	0.9	8.6
TMBs	1.3	8.4

Tabla 2.5. Análisis de Xilenos Deuterados.
(Cortés y Corma,1978).

Experim. No.	Conv. (%)	Isómero	Distribución Isotópica (%mol)						
			d ₀	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	d ₆
1D	8.0	m-X	64.7	1.7	0.1	0.2	0.0	3.0	30.5
2D	74.5	m-X	42.9	17.9	4.2	2.1	3.0	11.3	18.5
2D	74.5	o-X	69.0	3.5	1.1	3.1	0.0	4.0	19.3

Se observa que la cantidad de d_3 es muy pequeña, tanto a con-
versiones bajas como a altas, en comparación con las molecu-
las d_0 y d_6 (las especies deuteradas d_1, d_2, d_4, d_5 se forman
por intercambios hidrógeno-deuterio.)

En conclusión, el experimento anterior permite comprobar que
el mecanismo para la isomerización catalítica de los xilenos
es del tipo consecutivo intramolecular por sustitución 1,2.

2.1.3. ADSORCION DE LOS XILENOS EN EL CATALIZADOR.

La necesidad de un catalizador ácido para estas reacciones
de isomerización implica que el paso inicial debe ser la in-
teracción de cada molécula de hidrocarburo con un sitio áci-
do como se muestra en la figura 2.4 con el grupo SiOH , (en
donde puede considerarse que el silicio y el aluminio presen-
tan el mismo grado de acidez).

Como primera aproximación, se supondrá que el sitio ácido
activo es un protón libre, es decir, que la especie adsor-
bida está completamente disociada en la superficie del cata-
lizador, como se indica en la figura 2.4b.

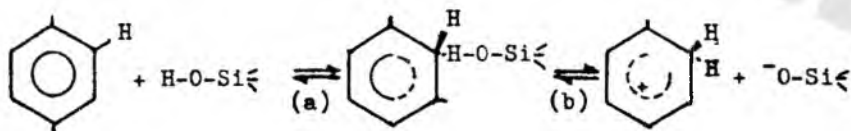


Figura 2.4. Protonación de una molécula de xileno en la
superficie del catalizador.

(Cortés y Corma, 1979)

El siguiente paso es la formación de un complejo adsorbido, formándose un biciclo hexenilo, el cual incluye la formación de un nuevo doblez entre los dos carbonos electrodeficientes. Una vez obtenido el biciclo hexenilo, el siguiente paso en el mecanismo de isomerización es la migración del grupo metil del anillo de tres miembros, como se muestra en la Figura 2.5., obteniéndose el para-xileno.

Para la formación del orto-xileno, el metilo que emigra es el contrario, pero todo el mecanismo es análogo al descrito.

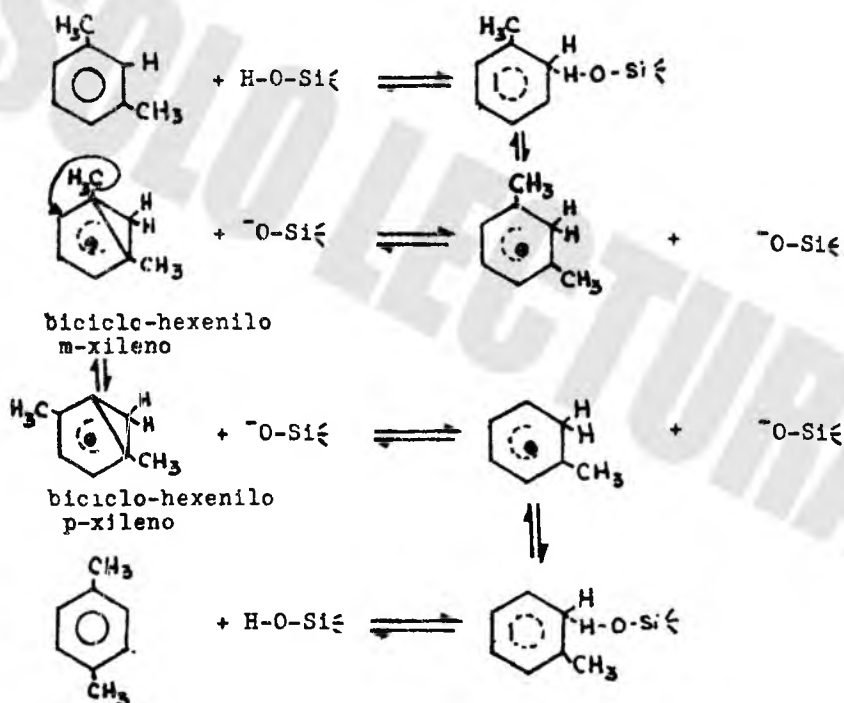


Figura 2.5. Mecanismo de reacción de isomerización de meta-xileno a para-xileno

2.2. NATURALEZA DEL CATALIZADOR

2.2.1 CLASIFICACION DE CATALIZADORES HETEROGENEOS.

En general, puede afirmarse que la selección adecuada de la especie activa de un catalizador constituye el fundamento de un diseño correcto del mismo. Tanto la actividad como la selectividad y en parte la vida del catalizador, dependerán en forma directa de la naturaleza de la fase activa utilizada. Los catalizadores suelen clasificarse según las características de las fases activas que lo componen. En general se distinguen dos grandes grupos que identifican a los componentes del primer grupo con metales y semiconductores que dan lugar durante el proceso catalítico, a la formación de especies de tipo radical. Los aisladores, integrados en el segundo grupo, originan especies de tipo iónico. Esta ordenación simple y de carácter fundamental, es el origen de la que en forma más explícita se muestra en la tabla 2.6. (Satterfield,1968).

Tabla 2.6. Clasificación de catalizadores heterogeneos.

<u>Tipos de fase activa</u>	<u>Procesos</u>	<u>Ejemplos</u>
Metales	Hidrogenación Deshidrogenación Combustion Total Metanación Oxidación	Ni, Pd, Pt, Ag
Oxidos metálicos semiconductores	(Oxidación) Deshidrogenación Deshidrociclización Hidrodealquilación Desproporción de olefinas Polimerización (Hidrogenación)	Cr ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , MoO ₃
Sales metálicas	Hidrodeshidrosulfuración Oxicloración	Co, Ni, Cl ₂ Cu
Oxidos metálicos aisladores (Acidos y bases)	Isomerización Deshidratación Desintegración catalítica Isomerización Alquilación Hidratación	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO SiO ₂ - Al ₂ O ₃
Bifuncionales	Reformación	Pt/Al ₂ O ₃

2.2.2. CATALIZADORES BIFUNCIONALES

En un catalizador bifuncional, tanto el soporte como la fase soportada activan distintos pasos elementales de la reacción química, siguiendo esquemas catalíticos distintos.

En el caso de metales soportados, la reacción tiene lugar inicialmente en el metal, originándose un intermediario que

posteriormente se transforma por la acción del soporte.

Entre los factores que determinan el diseño de un nuevo catalizador heterogéneo pueden destacarse los siguientes:

- a) Conversión
- b) Selectividad
- c) Área superficial y distribución de poros
- d) Propiedades químicas y físicas
- e) Regeneración
- f) Precio y disponibilidad de las materias primas.

La conversión puede definirse como la cantidad de reactante que se transforma en determinadas condiciones operacionales como son, temperatura, presión y espacio velocidad, al entrar en contacto con el catalizador.

Se entiende por selectividad hacia un determinado producto, la cantidad del mismo obtenida en relación al total de reactante transformado.

En cuanto al área superficial y distribución de los poros, es característico de los catalizadores heterogéneos presentar una estructura microporosa de notable complejidad, que puede llegar a tener una superficie interna superior a 100 m²/g. Las reacciones catalíticas son sin duda fenómenos superficiales y por tanto se verán favorecidas por catalizadores de área elevada.

2.2.3. ALUMINAS (OXIDOS DE ALUMINIO)

Existen una gran cantidad de alúminas y en muchos de los casos se distinguen una de otra por difracción de rayos-X.

Sin embargo, la nomenclatura usada en diferentes investigaciones de los muchos hidróxidos de aluminio y alúminas deben variar de alguna forma, aun en literatura reciente.

Las alúminas de gran área superficial son de gran interés como soportes y comúnmente tienen una ligera acidez de tipo Lewis, aunque los iones OH^- que se encuentran en la superficie de la alúmina le imprimen a esta un carácter ácido de tipo Brønsted. Durante la deshidratación, los iones OH^- vecinos se combinan dando agua (figura 2.6). De esta forma se deja expuesto un átomo de aluminio, el cual se comporta como un ácido de tipo Lewis debido a su carácter deficiente de electrones, por lo que, los centros ácidos de tipo Lewis y Brønsted deben ser considerados como los responsables directos de la actividad catalítica de la alúmina.

La forma cristalina obtenida depende en gran parte de la temperatura y el tiempo de procesamiento a que es sometido el hidróxido. Las alúminas contienen agua la cual se elimina lentamente por calentamiento, llegando en ocasiones a temperaturas superiores a los 1000°C . Las alúminas contienen muchas impurezas como son sodio, fierro y algunos otros metales como el titanio. En algunos catalizadores, estas impurezas son dañinas y la manufactura del catalizador

puede tener considerables consecuencias en la actividad de la alúmina, por lo que se deben seguir procesos especiales, empezando por derivados de aluminio de alta pureza.

Bajo condiciones apropiadas la gibsita se convierte primero a α -alúmina monohidratada (bohemita) y a 400°C o 500°C a δ -alúmina, la cual contiene 0.5% de agua en su constitución. Aunque hay una considerable controversia sobre los mecanismos de formación de las alúminas, el camino a la δ -alúmina por gibsita vía bohemita se favorece si se usa una velocidad de calentamiento rápida, aire húmedo y la presencia de pequeñas cantidades de álcali como hidróxido de sodio.

Las alúminas más importantes que se usan como soportes de los catalizadores son la η -alúmina y la γ -alúmina, las cuales tienen gran área superficial y son relativamente estables sobre el rango de temperatura de interés para la mayoría de las reacciones catalíticas; son muy similares en sus estructuras y algunas veces no son fáciles de distinguir.

Ambas tienen una forma cristalográfica en donde los átomos de oxígeno están arreglados similarmente, pero la forma η está más distorsionada que la forma γ . La forma η es inherentemente más ácida que la forma γ , la cual la hace más activa para muchas reacciones catalíticas ácidas.

La γ -alúmina tiene una gran área superficial, de aproximadamente 250 a 350 m^2/g , y si se calienta a una temperatura mayor a 850°C puede convertirse a δ -alúmina y cuando la η -alúmina se calienta también a esta temperatura se convierte a la θ -alúmina, y a temperaturas de calentamiento mayores a

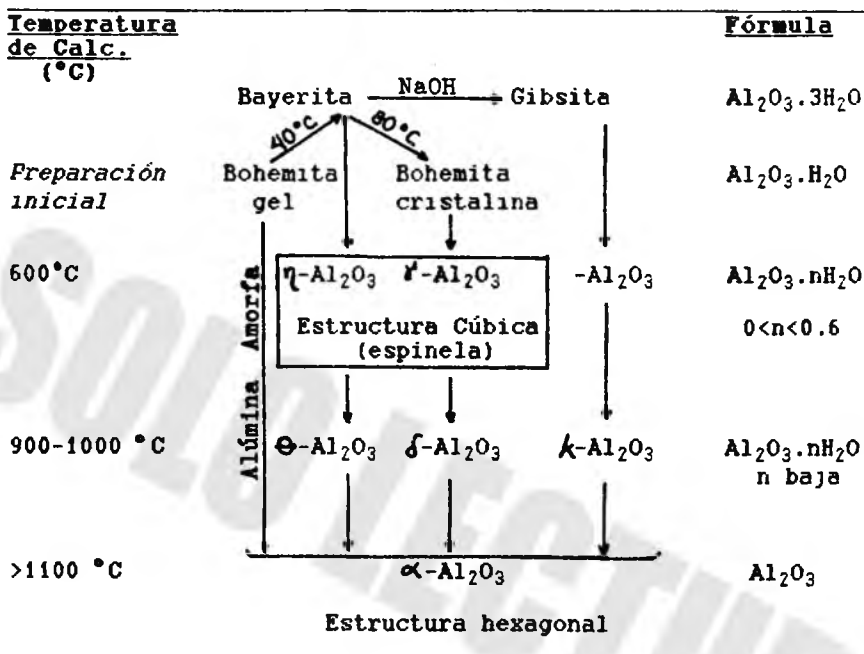
1100°C se convierten a α -alúmina formándose un material denso de poca área superficial.

Termodinámicamente, la α -alúmina hexagonal es la forma más estable en todas las temperaturas y las estructuras como la η y la δ , entre otras, son frecuentemente referidas como alúminas de transición, las cuales no son estructuras hidratadas y son más o menos cristalinas.

La estabilidad térmica de la γ -alúmina se puede obtener por dos diferentes procedimientos, uno de ellos es añadir en el procesamiento de la alúmina pequeñas cantidades de sílica (1 a 4% peso) aunque esto incrementará su acidez. El otro método consiste en incorporar pequeñas cantidades de iones bivalentes como calcio, magnesio o bario dentro de la alúmina. Otros iones bivalentes como cobre y níquel también tienen un efecto estabilizador pero pueden contribuir a una acidez indeseable en el catalizador. Por ser de interés saber como se lleva a cabo la formación de las alúminas, así como su interconversión se presenta la Tabla 2.7.

(Satterfield, 1968)

Tabla 2.7. Representación esquemática en la formación de las alúminas. (Satterfield,1968).



Las alúminas señaladas en el cuadro (η- y γ-alúmina) son las mas comunmente usadas como catalizadores y/o soportes.

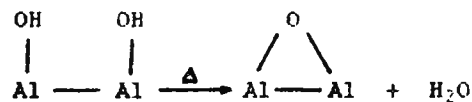


Figura 2.6. Obtención de centros ácidos de tipo Lewis por deshidratación de centros ácidos de Bronsted.

2.2.4 SILICA (OXIDO DE SILICIO)

La sílica porosa, comúnmente llamada sílica gel, es el soporte catalítico más usado. Esta es comúnmente preparada al mezclar un ácido con una solución que contiene ortosilicatos (Na_4SiO_4), metasilicatos (Na_2SiO_3) y compuestos relacionados. Como el pH de la sílica es bajo, se lleva a cabo un proceso de polimerización y condensación comenzando con un ácido silícico. Este polimeriza condensando un grupo silano (SiOH) para formar un polímero en el cual los enlaces primarios son de tipo siloxano (Si-O-Si) el cual precipitará como un gel o coloide y las propiedades que tendrá dependerá de la temperatura, añejamiento, etc. El producto final seco debería ser llamado sílica porosa pero se le conoce como sílica gel. Un buen procesamiento de ésta permite generar un producto de gran área superficial. El material comercial disponible tiene un área superficial aproximada de $700 \text{ m}^2/\text{g}$. El diámetro promedio del poro es muy pequeño y está en el rango de 25 a 50 Å.

La sílica gel es más difícil de formar que la alumina, ya que normalmente tiene microporos, en comparación con muchas alúminas que tienen macroporos de gran área superficial; consecuentemente puede haber problemas de difusión que llegan a ser severos en el procesamiento con la sílica gel. Si se varían los procesos de añejamiento y la temperatura, se puede manufacturar sílica gel con un diámetro considerable de poro y tener un área superficial pequeña.

En general, la sílica gel es más inerte que la alumina y los productos comerciales típicos contienen pequeñas cantidades de impurezas como sodio, calcio, hierro y alumina en el rango de cientos de partes por millón de concentración.

Tabla 2.8. Características del catalizador *Engelhard-0750* utilizado para la isomerización de xilenos.

Fe, % peso	0.307
Pt, % peso	0.289
Cloruros, % peso	0.330
Long. promedio de partícula, mm	4.690
Diámetro de partícula, mm	1.580
Area Superficial, m ² /g	306.0
Volumen de poro, cm ³ /g	0.472
Densidad suelta, g/cm ³	0.680
Densidad compacta, g/cm ³	0.750
Difracción Rayos X	Al ₂ O ₃ -Na ₂ Al ₂ Si ₁₀ O ₂₄ ·7H ₂ O

CAPITULO III

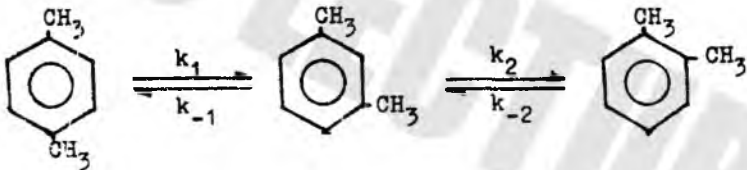
DESARROLLO DEL MODELO MATEMATICO

3.1 REACCIONES PRINCIPALES DEL SISTEMA.

Durante el proceso de isomerización catalítica de los xilenos, se llevan a cabo una serie de reacciones paralelas a la reacción principal de isomerización entre el orto-, el meta- y el para-xileno. Las reacciones que se considera que se llevan a cabo son las siguientes: (Bhatia et al, 1989).

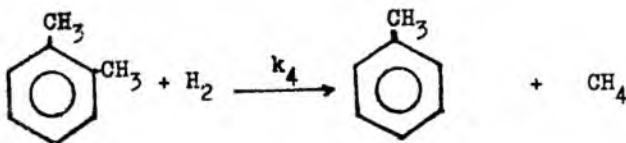
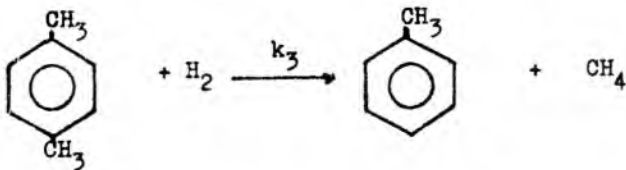
REACCION PRINCIPAL.

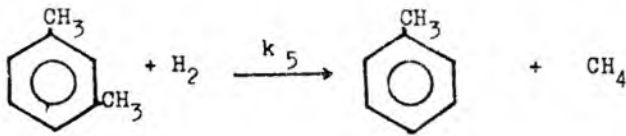
I) Isomerización de los Xilenos.



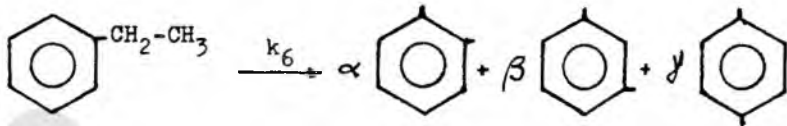
REACCIONES SECUNDARIAS.

II) Hydrogenólisis.



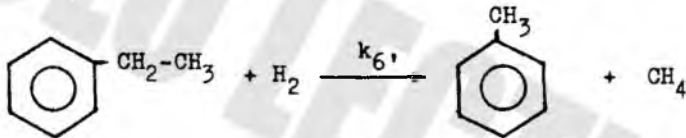


III) Isomerización del Etilbenceno (contaminante de carga).

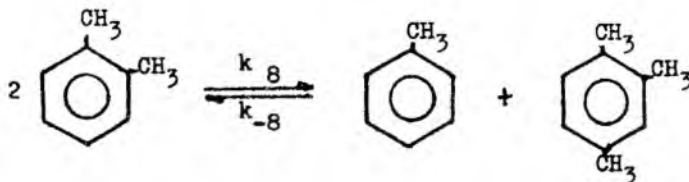
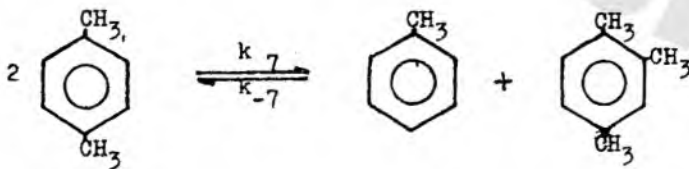


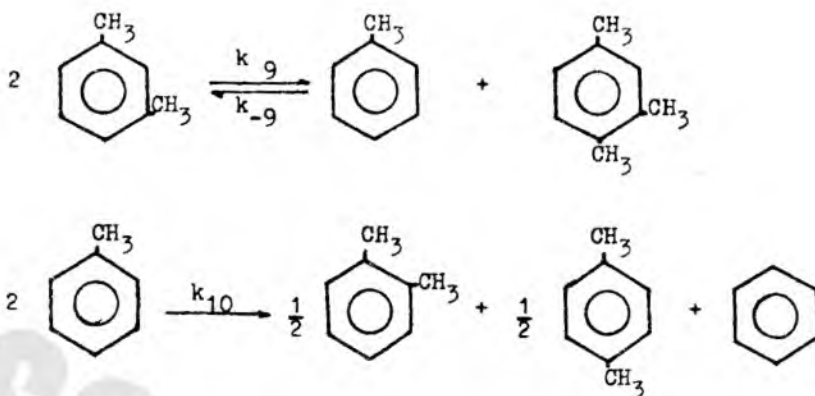
donde α , β y γ son factores de selectividad determinados experimentalmente y además, $\alpha + \beta + \gamma = 1$, donde:

$$\alpha > 0, \beta > 0, \gamma > 0.$$



IV) Desproporción de los Xilenos.





Como ya se mencionó anteriormente, la interconversión de los xilenos procede por sustitución 1,2 intramolecular de los grupos metilo del anillo bencénico. (El mecanismo generalmente aceptado involucra la ciclización de un complejo adsorbido a un hexenil biciclo a partir del cual se forma un ciclopentano el cual regenera el complejo adsorbido que es precursor del nuevo xileno, por lo que el orto- y el para-xileno no pueden ser convertidos directamente entre sí, sino solamente a través del isómero meta-xileno. (Ver Capítulo II, Referencia (Cortés y Corma, 1978))

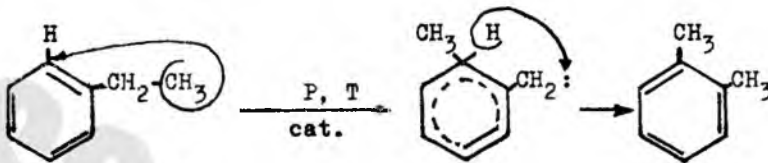
La hidrogenólisis es la reacción más competitiva de la de isomerización, la cual es básicamente irreversible, mientras que la desproporción de los xilenos ocurre mas lentamente que las anteriores.

La reacción de hidrogenólisis se lleva a cabo entre el orto-meta- y para-xileno y el hidrógeno presente en el sistema, el cual tiene como función prevenir la desactivación del catalizador, evitando la formación de materiales carbonáceos que se depositen en la superficie del catalizador, provocando una disminución del área superficial y por lo tanto de su actividad.

En la isomerización del etilbenceno que entra al sistema como una impureza, se sabe que a temperaturas bajas la conversión del etilbenceno a xilenos aumenta. En estudios previos, Pitts et al (1955), se propone que la conversión del etilbenceno a xilenos se lleva a cabo en dos etapas, cada una a diferente temperatura. En la primera etapa, se logra la hidrogenación del etilbenceno, produciéndose naftenos que después son isomerizados a dimetil naftenos. En la segunda etapa, se lleva a cabo la deshidrogenación de los dimetil naftenos isomerizados, obteniéndose como productos los xilenos correspondientes.

Otros investigadores como Robschlager y Christoffel (1979) estudiaron la isomerización del etilbenceno en $Pt/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el cual es un catalizador de baja acidez, proponiendo que el mecanismo de isomerización consiste en las siguientes etapas: etilbenceno \rightleftharpoons etilciclohexano \rightleftharpoons 1-etil-2 metilciclopentano \rightleftharpoons 1,2 dimetilciclohexano \rightleftharpoons orto xileno, siendo esta conclusión muy similar a la del estudio anterior.

En la isomerización de los xilenos a partir del etilbenceno probablemente no se requieren los naftenos como intermediarios, ya que pueden isomerizarse por transferencias de metilos alrededor del anillo aromático por reacciones convencionales de iones carbonio en el etilbenceno como se muestra a continuación:



Junto con la isomerización de los xilenos surge la desproporción de los mismos lo que provoca la formación de tolueno y trimetilbenceno. Una reacción simple de desproporción producirá una cantidad equimolar de estos productos siendo este el caso para cada xileno y que se hace evidente en la figura 3.1.

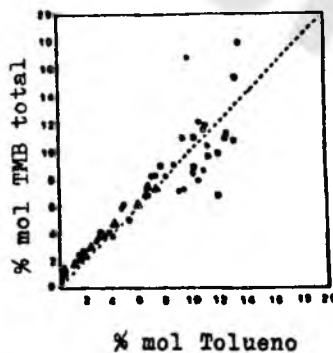
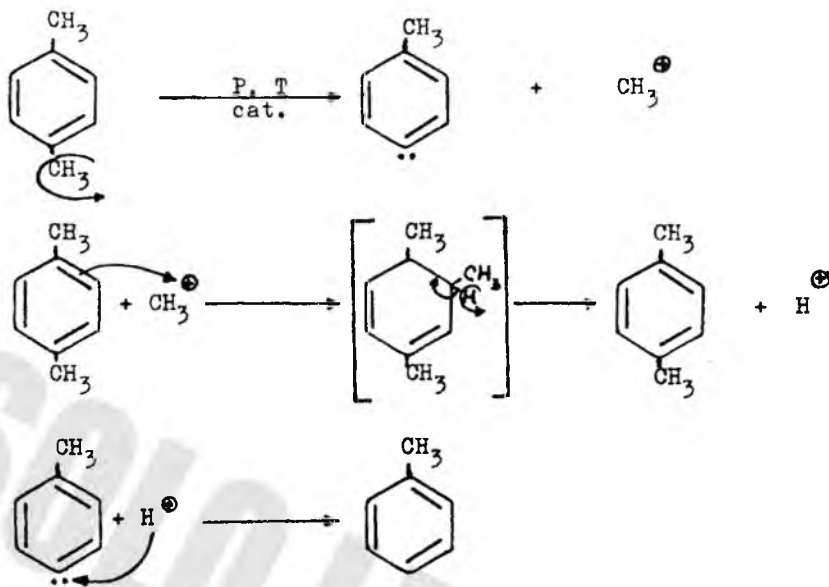


Figura 3.1. Tolueno y Trimetilbenceno formados por desproporción. (□, orto; ○, meta; y ▲, para)

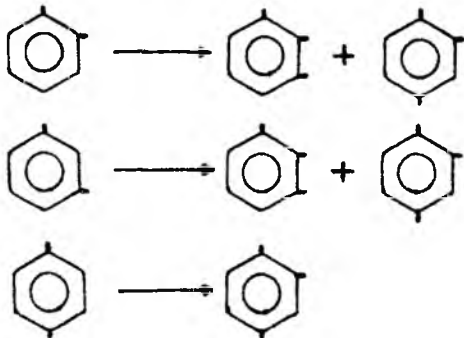
Parece ser que inicialmente, sólo se forman el 1,2,4-TMB y el 1,2,3-TMB con el orto-xileno, aunque el producto que primeramente aparece es el 1,2,3-TMB el cual es el menos estable de los tres trimetilbencenos; conforme se incrementa la conversión del o-xileno, la fracción del 1,2,3-TMB decrece y la del más estable, que es el 1,2,4-TMB se incrementa.

El para-xileno inicialmente sólo produce el 1,2,3-TMB y el 1,2,4-TMB, siendo el de mayor producción el 1,2,4-TMB. Para el meta-xileno el 1,2,3-TMB y el 1,2,4-TMB son otra vez los productos principales.

Los productos de desproporción son de gran interés en cuanto a la definición del mecanismo de reacción. Este mecanismo de reacción se lleva a cabo por sustitución electrofílica en el cual un electrófilo sustituye a uno de los átomos de hidrógeno del anillo bencénico; el electrófilo puede atacar a los electrones π del anillo bencénico activado en las posiciones orto- y para-, dando un tipo de carbocatión estabilizado por resonancia. En este caso de desproporción de los xilenos, el hidrógeno es sustituido por un grupo metilo en uno de los anillos bencénicos, formándose así el trimetilbenceno, el hidrógeno eliminado de una de las moléculas entra a formar parte en la molécula carente de una carga positiva, formándose así el tolueno. A continuación se presenta el mecanismo de reacción propuesto tomando al para-xileno como ejemplo.



Con esta base, los productos de trimetilbenceno que se obtienen como productos iniciales de desproporción se muestran a continuación:



Aunque el isómero más estable es el 1,3,5-TMB, no es un producto inicial.

3.2 VELOCIDADES DE REACCION.

Las velocidades de reaccion son parte fundamental en el modelo matemático, ya que representan el comportamiento dinamico de cada reacción involucrada en el sistema.

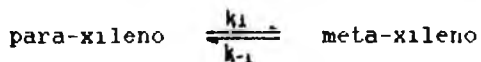
Se ha demostrado que en la isomerización de los xilenos, la reaccion ocurre en la superficie del catalizador, entre moléculas adsorbidas, por lo que se debe de tomar en cuenta la velocidad con que las especies químicas que intervienen en la reacción se adsorben y desorben.

Como ya se sabe, la quimisorción o adsorción química es la que involucra además de fuerzas de atracción físicas entre un gas y un sólido, fuerzas de atracción más grandes, resultando "compuestos de superficie" en relaciones estequiométricas variables, dando lugar a un complejo activado en un centro activo del catalizador.

A continuación se presenta el desarrollo de las expresiones de velocidad de reacción para el para- y el orto-xileno con el meta-xileno como producto intermediario indispensable.

(Hougen y Watson, 1969)

Comenzando con el para-xileno se tiene:



1) La etapa de quimisorción se plantea como:



donde:

p= para-xileno

l= centro libre del catalizador.

p^* = para-xileno adsorbido.

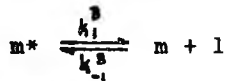
2) La etapa de la reacción química sobre la superficie es:



donde:

m^* = meta-xileno adsorbido

3) La etapa de desorción es:



donde:

m = meta-xileno

Si el paso controlante es el de la reacción química sobre la superficie y las otras dos se consideran en equilibrio químico, por ser mucho más rápidas y si las velocidades de reacción para cada etapa se escriben de acuerdo a la ley de acción de masas, se tiene lo siguiente:

Paso Controlante:

$$r_p = k_1 [p^*] - k_{-1} [m^*] \quad \dots(1)$$

Reacción de Adsorción:

$$r_A = k_1^A [p] [l] - k_{-1}^A [p^*] = 0 \quad \dots(2)$$

Reacción de Desorción:

$$r_D = k_1^B [m^*] - k_{-1}^B [m] [l] = 0 \quad \dots(3)$$

Despejando $[p^*]$ de (2) y $[m^*]$ de (3):

$$[p^*] = \frac{k_1^A [p] [l]}{k_{-1}^A} = \frac{[p] [l]}{\frac{k_{-1}^A}{k_1^A}} = \frac{[p] [l]}{\frac{1}{K_p}}$$

$$[p^*] = K_p [p] [l] \quad \dots(4)$$

donde K_p es la constante de equilibrio para la adsorción del para-xileno.

Análogamente,

$$[m^*] = \frac{k_{-1}^B [m] [l]}{k_1^B} = \frac{[m] [l]}{\frac{k_1^B}{k_{-1}^B}} = \frac{[m] [l]}{K_M}$$

$$[m^*] = K_M [m] [l] \quad \dots (5)$$

donde K_M es la constante de equilibrio para la adsorción del meta-xileno.

Tomando en cuenta que el orto-xileno también está adsorbido en la superficie del catalizador, la suma de los centros activos totales, L , será:

$$L = [l] + [p^*] + [m^*] + [o^*] \quad \dots (6)$$

Sustituyendo (4) y (5) en (6):

$$L = [l] (1 + K_P [p] + K_M [m] + K_O [o]) \quad \dots (7)$$

donde K_O es la constante de equilibrio para la adsorción del orto-xileno.

Sustituyendo (3) y (5) en (1):

$$r_p = k_1 K_P [p] [l] - k_{-1} K_M [m] [l] \quad \dots (8)$$

Factorizando $[l]$:

$$r_p = [l] (k_1 K_P [p] - k_{-1} K_M [m]) \quad \dots (9)$$

donde las concentraciones $[\cdot]$ se han sustituido por las presiones parciales correspondientes.

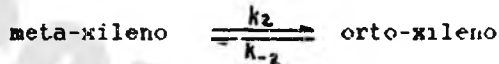
Despejando [1] de (7) y sustituyendo en (9) se obtiene:

$$r_1 = r_F = \eta_1 (k_1 K_F P_F - k_{-1} K_M P_M) \frac{L}{(1 + K_F P_F + K_M P_M + K_C P_C)}$$

donde se ha incluido un factor de actividad, η_1 , para la isomerización del para-xileno a meta-xileno.

La velocidad de reacción del orto-xileno se obtiene de la misma forma que el para-xileno, comenzando con las tres etapas de reacción.

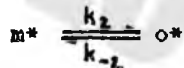
Para el orto-xileno se tiene:



1) La etapa de quimisorción es:



2) La etapa de la reacción química es:



donde:

o^* = orto-xileno adsorbido.

3) La etapa de desorción es:



Si la reacción controlante es, al igual que el caso anterior la reacción sobre la superficie se obtiene:

$$r_0 = k_2 [m^*] - k_{-2} [o^*]$$

Para la reacción de adsorción del meta-xileno

$$r_A = k_2 [m][l] - k_{-2} [m^*] = 0$$

Para la reacción de desorción es:

$$r_D = k_2 [o^*] - k_{-2} [o][l] = 0$$

y repitiendo el procedimiento que se uso para la isomerización entre el para- y el meta-xileno se obtiene:

$$r_2 = r_0 = \eta_2 (k_{-2} K_O P_O - k_2 K_M P_M) \frac{L}{(1 + K_F P_F + K_M P_M + K_O P_O)}$$

Para las reacciones secundarias, como son la hidrogenólisis, isomerización del etilbenceno y la desproporción de los xilenos, se puede considerar que no interactúan directamente con el catalizador, (Bhatia et al, 1989), representandose las velocidades de reacción como sigue:

2) Hidrogenólisis

$$r_3 = \eta_3 k_3 P_{H_2} P_P$$

$$r_4 = \eta_3 k_4 P_{H_2} P_O$$

$$r_5 = \eta_3 k_5 P_{H_2} P_M$$

3) Isomerización del Etilbenceno

$$r_6 = \alpha \eta_4 k_6 P_{EBZ}$$

$$r_7 = \beta \eta_4 k_6 P_{EBZ}$$

$$r_8 = \gamma \eta_4 k_6 P_{EBZ}$$

$$r_9 = \eta_4 k_{6P} P_{EBZ} P_{H_2}$$

donde:

$$\alpha = 0.21$$

$$\beta = 0.32$$

$$\gamma = 0.47$$

son los factores de distribución de los xilenos, tomados del trabajo de Bhatia (Op.cit.4)

4) Desproporción de los Xilenos

$$r_{10} = \eta_5 (k_7 P_F^2 - k_{-7} P_T P_{TME})$$

$$r_{11} = \eta_5 (k_8 P_O^2 - k_{-8} P_T P_{TME})$$

$$r_{12} = \eta_5 (k_9 P_M^2 - k_{-9} P_T P_{TME})$$

$$r_{13} = \eta_5 (\frac{1}{2} k_{11} P_T^2)$$

$$r_{14} = \eta_5 (\frac{1}{2} k_{10} P_T^2)$$

donde los factores $\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_4$ y η_5 representan las eficiencias de cada reacción.

En las expresiones anteriores P_i , denota la presión parcial del i -ésimo componente la cual se puede substituir por $P_i = P y_i$ donde P es la presión total del sistema y y_i la fracción mol de cada componente.

Los parámetros de Arrhenius reportados para la isomerización de los xilenos, hidrogenólisis, isomerización del etilbenceno y desproporción de los xilenos, se muestran en la tabla 3.1. (Bhatia et al, 1989).

Para la isomerización de los xilenos, los valores de las constantes de adsorción K_H, K_p, K_O , son 1.333, 1.237, y 0.4767 para el meta-, para- y orto-xileno, respectivamente. Las constantes de velocidad de reacción se calculan a partir del factor preexponencial ko_i y de la energía de activación E_i de cada reacción como:

$$k_i = ko_i e^{E_i/RT}$$

donde:

R = Constante universal de los gases.

= 1.9782 cal/gmol K.

T = Temperatura absoluta del sistema.

E = Energía de activación en cal/gmol.

k₀ = Factor preexponencial en kgmol/(kg cat-h-atm)

SOLO LECTURA

Tabla 3.1. Parámetros de Arrhenius. (Bhatia et al, 1989).

Reacción	k_{o_1} kgmol/(kg-h-atm)	E_1 (kcal/gmol)
Isomerización de los xilenos	$(k_o)_1 = 2.49 \times 10^5$	20.0
	$(k_o)_{-1} = 7.44 \times 10^5$	22.8
	$(k_o)_2 = 3.56 \times 10^5$	22.3
	$(k_o)_{-2} = 7.55 \times 10^5$	20.0
Hidrogenólisis	$(k_o)_3 = 3.06 \times 10^2$	20.0
	$(k_o)_4 = 2.17 \times 10^2$	20.0
	$(k_o)_5 = 1.58 \times 10^3$	20.0
Isomerización del etilbenceno	$(k_o)_6 = 5.15 \times 10^{-3}$	-0.11
	$k_6' = 1.65 \times 10^5$	20.0
Desproporción de los xilenos	$(k_o)_7 = 0.05 (k_o)_1$	20.0
	$(k_o)_8 = 0.05 (k_o)_2$	17.4
	$(k_o)_9 = 0.01((k_o)_2 + (k_o)_{-1})/2$	22.5
	$(k_o)_{-7} = 0.1 (k_o)_{-1}$	22.8
	$(k_o)_{-8} = 0.1 (k_o)_2$	22.3
	$(k_o)_{-9} = 0.1 ((k_o)_2 + (k_o)_{-1})/2$	22.5
	$k_{10} = 2 \times 10^3$	5.0

El modelo matemático se basa en una serie de ecuaciones diferenciales que representan el balance de materia y energía, tomando como base la velocidad de reacción de cada uno de los eventos que intervienen. Así, la variación con la longitud del reactor de las moles de cada una de las especies químicas que pasan a través de un reactor catalítico de diámetro D y con densidad de bulto aparente del catalizador, ρ_b , está dada por:

$$\frac{dn_{p-x}}{dz} = \frac{\pi D^2 \rho_b}{4} (-r_1 - r_3 + r_7 - 2 r_{10} + r_{14})$$

$$\frac{dn_{m-x}}{dz} = \frac{\pi D^2 \rho_b}{4} (r_1 + r_2 - r_5 + r_8 - 2 r_9)$$

$$\frac{dn_{o-x}}{dz} = \frac{\pi D^2 \rho_b}{4} (-r_2 - r_4 + r_6 - 2 r_{11} + r_{13})$$

$$\frac{dn_{H_2}}{dz} = \frac{\pi D^2 \rho_b}{4} (-r_3 - r_4 - r_5)$$

$$\frac{dn_T}{dz} = \frac{\pi D^2 \rho_b}{4} (r_3 + r_4 + r_5 + r_9 + r_{10} + r_{11} + r_{12} - 2 r_{13} - 2 r_{14})$$

$$\frac{dn_{C_1}}{dz} = \frac{\pi D^2 \rho_b}{4} (r_3 + r_4 + r_5 + r_9)$$

$$\frac{dn_{EBZ}}{dz} = \frac{\pi D^2 \rho_b}{4} (-r_6 - r_7 - r_8 - r_9)$$

$$\frac{dn_{TMB}}{dz} = \frac{\pi D^2 \rho_b}{4} (r_{10} + r_{11} + r_{12})$$

$$\frac{dn_{BZ}}{dz} = \frac{\pi D^2 \rho_b}{4} (r_{13} + r_{14})$$

Las ecuaciones descritas hasta este momento son las que describen en su modelo Subhash Bhatia, et al. (1989), las cuales no representan adecuadamente el sistema físico, de ahí que

se haya usado para el para-xileno, para el hidrógeno y para el benceno la notación con (), ya que como se verá en el siguiente capítulo, no fué posible con este modelo reproducir ni siquiera las condiciones de diseño de un par de plantas citadas en la referencia anterior.

Adicionalmente a las ecuaciones anteriores, el balance de energía proporciona la ecuación que describe la variación de la temperatura a lo largo del reactor la cual está dada por:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\pi D^2 \rho_b}{4} \sum_{i=1}^{n_{\text{reac}}} (-\Delta H_r) r_i / (F \cdot C_p)$$

donde:

F = Flujo másico total.

C_p = Calor específico de la mezcla (kcal/kg K)

La variación de la temperatura a lo largo del reactor queda en función del flujo que se maneja y de la presión total de operación, así como de la temperatura misma, las cuales están involucradas en las velocidades de reacción de cada evento.

El calor de reacción (- ΔH_r) a 298.15 K se obtiene como:

$$\Delta H_r (298.15) = \alpha_1 \sum H_f^\circ(\text{prod}) (298.15) - \beta_1 \sum H_f^\circ(\text{reac}) (298.15)$$

donde:

ΔH_f^o, representan los calores de formación de cada compuesto, los cuales se presentan en la Tabla 3.2.

α₁, β₁ = Coeficientes estequiométricos

Tabla 3.2. Calores de formación (ΔH°_f ; 298.15) (Lide, 1990)

Compuesto	ΔH°_f (298.15 K) kcal/kgmol
Para - xileno	4 302
Meta - xileno	4 135
Orto - xileno	4 565
Hidrógeno	0
Tolueno	12 046
Metano	-17 782
Etilbenceno	7 146
Trimetilbenceno	-3 298
Benceno	19 742

En la Tabla 3.3. se presentan los valores de los calores de reacción a 298.15 K. (Bhatia et al, 1989).

Tabla 3.3. Calores de reacción. (ΔH_r) 298.15 K, kcal/kgmol.

Reacción	(ΔH_r) (298.15 K)
p-Xileno \rightleftharpoons m-Xileno	-167
o-Xileno \rightleftharpoons m-Xileno	-430
p-Xileno + H ₂ \longrightarrow tolueno + metano	-10 038
o-Xileno + H ₂ \longrightarrow tolueno + metano	-10 301
m-Xileno + H ₂ \longrightarrow tolueno + metano	- 9 871
etilbenceno \longrightarrow o-Xileno	- 2 844
etilbenceno \longrightarrow p-Xileno	- 2 581
etilbenceno \longrightarrow m-Xileno	- 3 011
etilbenceno \longrightarrow tolueno + metano	-12 882
2(p-Xileno) \rightleftharpoons tolueno + trimetilbenceno	144
2(o-Xileno) \rightleftharpoons tolueno + trimetilbenceno	-362
2(m-Xileno) \rightleftharpoons tolueno + trimetilbenceno	478
2(tolueno) \rightleftharpoons p-Xileno + benceno	-48
2(tolueno) \longrightarrow o-Xileno + benceno	215

En la tabla 3.4. se presentan los valores de las constantes que se emplearon para calcular el calor específico de cada componente de acuerdo a la expresión. (Hougen y Watson, 1969).

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

donde:

T = Temperatura absoluta en Kelvin.

C_p = cal/gmol K

Tabla 3.4. Calores Específicos (C_p). (Hougen y Watson, 1969)

COMPUESTO	a	b x 10 ²	c x 10 ⁵	d x 10 ⁹
p-Xileno	-5.334	14.220	-7.984	17.030
m-Xileno	-6.533	14.905	-8.831	20.050
o-Xileno	-3.789	14.291	-8.854	18.800
Hidrógeno	6.952	-0.046	0.096	-0.208
Tolueno	-8.213	13.357	-8.230	19.200
Metano	4.750	1.200	0.303	-2.630
Etilbenceno	-8.398	15.935	-10.003	23.950
Trimetilbenceno	-9.452	18.686	-11.869	28.800
Benceno	-8.650	11.578	-7.540	18.540
Etano	1.648	4.124	-1.530	1.740
Nafteno 6	-15.935	16.454	-9.203	19.700
Nafteno 8	-15.070	18.972	-10.989	24.090
Propano	-0.966	7.279	-3.755	7.580
Iso-butano	-1.890	9.936	-5.495	11.920
N-butano	-0.945	8.873	-4.380	8.360
Iso-pentano	-2.273	12.434	-7.097	15.860
N-pentano	1.618	10.850	-5.365	10.100

Para calcular el calor de reacción $\Delta H_r(T)$ a otra temperatura que no sea la de 298.15 se procede de acuerdo a la ecuación (Hougen y Watson, 1969).

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(298.15) + \int_{298.15}^T \Delta C_{p_r} dT$$

En la tabla 3.5. se presentan los incrementos en el calor específico de cada reacción, las cuales se calculan como:

$$\Delta C_{p_r} = \alpha_1 \sum C_p(\text{prod}) - \beta_1 \sum C_p(\text{reac})$$

Tabla 3.5. Incrementos en los calores específicos. (ΔC_{p_r}).

REACCION	Δa	$\Delta b \times 10^2$	$\Delta c \times 10^5$	$\Delta d \times 10^9$
P-x \rightleftharpoons M-x	-1.199	0.685	-0.847	3.020
O-x \rightleftharpoons M-x	-2.744	0.614	-0.477	1.250
P-x + H ₂ \rightarrow T + M	-5.081	0.383	-0.039	-0.252
O-x + H ₂ \rightarrow T + M	-6.626	0.312	0.331	-2.022
M-x + H ₂ \rightarrow T + M	-3.882	-0.302	0.808	-3.272
EBZ \rightarrow O-x	4.609	-1.644	1.649	-5.150
EBZ \rightarrow P-x	3.604	-1.715	2.019	-6.920
EBZ \rightarrow M-x	1.865	-1.030	1.172	-3.900
EBZ \rightarrow T + M	4.935	-1.378	2.076	-7.380
2(P-x) \rightleftharpoons T + TMB	-6.997	3.603	-4.131	13.940
2(O-x) \rightleftharpoons T + TMB	-10.087	3.461	-3.391	10.400
2(M-x) \rightleftharpoons T + TMB	-4.599	2.233	-2.437	7.900
2(T) \rightarrow O-x + Bz	3.987	-0.845	0.566	-1.060
2(T) \rightarrow P-x + Bz	2.442	-0.916	0.936	-2.830

Obteniendose para $\Delta H_r(T)$, al resolver la integral,

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(298.15) + \left[a(T-298.15) + b(T-298.15^2)/2 + c(T^3 - 298.15^3)/3 + d(T^4 - 298.15^4)/4 \right]$$

SOLO LECTURA

CAPITULO IV

CALIBRACION DEL MODELO

4.1 CALIBRACION CONTRA DATOS BIBLIOGRAFICOS.

El primer paso para validar un modelo matemático con el que se pretende simular el comportamiento de una situación de la vida real, en este caso un reactor químico para isomerizar xilenos, es reproducir los resultados que proporcionan los autores del trabajo original, (Bhatia et al,1989), el cual se describe a continuación.

En la tabla 4.1 se muestran los datos de operación, los cuales corresponden a una planta petroquímica localizada en la India.

Estos datos de operación fueron tomados en dos diferentes días para dos diferentes composiciones y temperaturas de alimentación al reactor.

Aunque el modelo matemático que aquí se describe está basado en los datos de la tabla 4.1, se observó una gran diferencia entre los resultados obtenidos con el modelo matemático que se presenta en el capítulo anterior y los de la referencia original.

Tabla 4.1. Datos de operación.(Bhatia et al,1989)

DATOS DE ENTRADA	CASO I	CASO II
Flujo total, kg/h	21.1277×10^3	21.514×10^3
Longitud del reactor, m	0.96	0.96
Diámetro del reactor, m	3.0	3.0
Temp. de entrada, °C	385.5	381.5
Presión de entrada, atm.	13.1	13.1
Fraciones mol en la Alimentación		
para-xileno	0.010	0.013
orto-xileno	0.005	0.007
meta-xileno	0.055	0.063
hidrógeno	0.742	0.709
etilbenceno	0.030	0.028
tolueno	0.010	0.008
benceno	0.0	0.0
metano	0.030	0.044
etano	0.030	0.037
propano	0.030	0.035
butano	0.025	0.021
pentano	0.004	0.005
hexano	0.0	0.001
aromáticos C9	0.0	0.0
no aromaticos	0.029	0.029

La Tabla 4.2 presenta la comparación de los valores reportados en la referencia (Bhatia et al., 1989) y los datos de operación reales de la planta.

Tabla 4.2. Datos de salida del reactor. (Bhatia et al., 1989)

	<u>CASO I</u>		<u>CASO II</u>	
	Modelo	Planta	Modelo	Planta
Temperatura, °C	399.70	398.70	395.91	394.10
Presión, atm	13.08	13.00	13.09	13.00
<u>COMPONENTES</u>	<u>FRACCIONES</u>		<u>MOL</u>	
para-Xileno	0.023	0.018	0.027	0.020
orto-Xileno	0.015	0.016	0.018	0.016
meta-Xileno	0.043	0.040	0.060	0.048
Hidrógeno	0.772	0.738	0.688	0.705
Etilbenceno	0.028	0.023	0.029	0.024
Tolueno	0.013	0.009	0.007	0.007

Las diferencias basicas fueron las siguientes:

- a.- Las fracciones mol de algunos de los componentes alcanzan valores negativos.
- b.- Los incrementos en temperatura en ambos juegos de datos fueron superiores a los reportados en la referencia (Bhatia et al.,1989).

Debido a estas diferencias en los resultados, hubo necesidad de modificar los valores a los parámetros de forma tal de poder reproducir los datos de planta originales, lo cual se muestra en la tabla 4.3. Se observa que la concordancia entre los valores obtenidos y los reales de la planta es bastante buena.

Tabla 4.3 Resultados obtenidos con los parámetros cinéticos modificados.

COMPONENTES	FRACCIONES		MOL	
	CASO I		CASO II	
	Modelo	Planta	Modelo	Planta
para-Xileno	0.0240	0.018	0.0230	0.020
meta-Xileno	0.0406	0.040	0.0490	0.048
orto-Xileno	0.0178	0.016	0.0190	0.016
Hidrógeno	0.7380	0.738	0.7070	0.705
Tolueno	0.0010	0.009	0.0011	0.007
Metano	0.0330	-	0.0460	-
Etilbenceno	0.0240	0.023	0.0230	0.024
Trimetilbence	0.0017	-	0.0018	-
Benceno	0.0058	-	0.0056	-
Inertes	0.1180	-	0.1280	-
Temperatura, °C	387.5	398.7	383.5	394.1

Adicionalmente a los problemas mencionados en los párrafos anteriores, se puede observar en las figuras 4.1 a la 4.8, correspondientes a cada uno de los dos juegos de datos reportados en la referencia original (Bhatia et al., 1989), una gran diferencia entre los perfiles de temperatura y composiciones de los xilenos a lo largo del reactor, ya que se observa que en el modelo original hay máximos, mínimos y puntos de inflexión para las composiciones de los xilenos. En el modelo modificado, la variación de las composiciones es monótona como intuitivamente podría esperarse. (En el Apéndice I se presenta un análisis simplificado para la interconversión de los xilenos, en el que se concluye que no es posible la existencia ni de máximos, ni de mínimos, ni de puntos de inflexión para las composiciones en un reactor isotérmico, con reacciones consecutivas reversibles).

COMPARACION DE RESULTADOS DEL CASO I

--- Referencia (Bhatia et al, 1989).
 — Modelo Modificado

● Operacion Normal

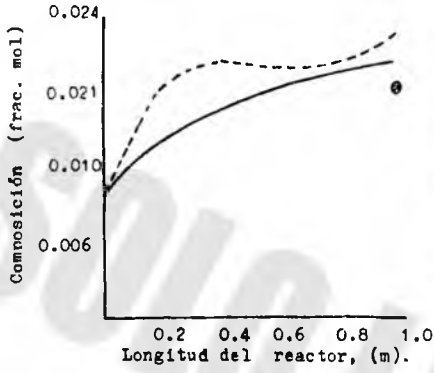


FIG. 4.1. COMPOSICION P-X.

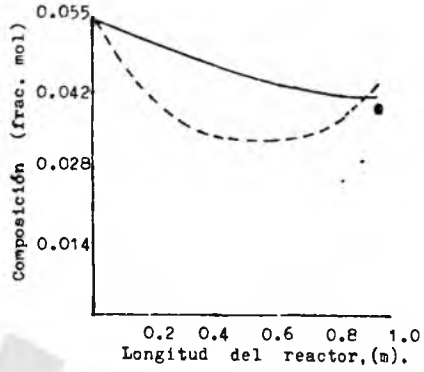


FIG. 4.2. COMPOSICION M-X.

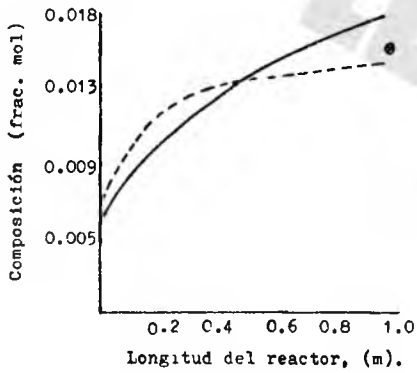


FIG. 4.3. COMPOSICION O-X.

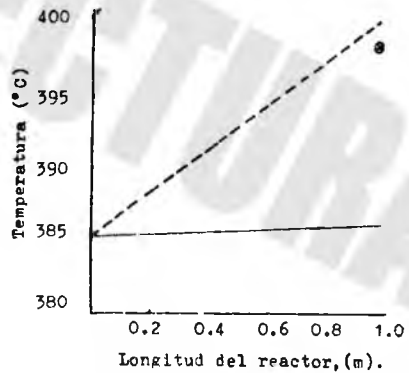


FIG. 4.4. TEMP. REACTOR

COMPARACION DE RESULTADOS DEL CASO II.

--- Referencia (Bhatia et al, 1989)
 — Modelo Modificado.

● Operación Normal

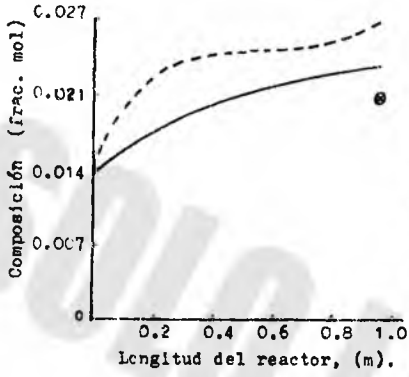


FIG. 4.5. COMPOSICION P-X.

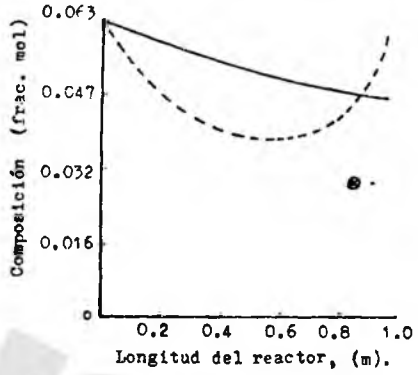


FIG. 4.6. COMPOSICION M-X.

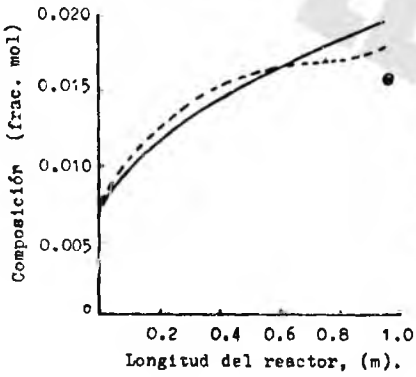


FIG. 4.7. COMPOSICION O-X.

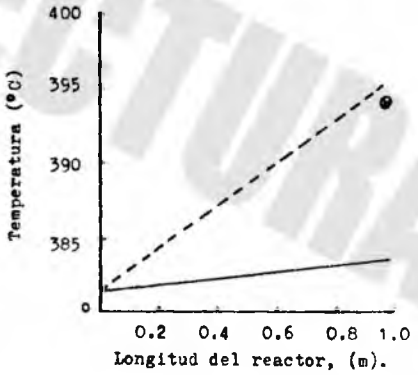


FIG. 4.8. TEMP. REACTOR

4.2 CALIBRACION CONTRA DATOS DE DISEÑO DE DOS PLANTAS DE PETROLEOS MEXICANOS.

Una vez que se logró un ajuste aproximado contra los datos reportados en la referencia original (Bhatia et al., 1989), donde la mayor diferencia ocurrió para la temperatura a lo largo del reactor, se procedió a recalibrar el modelo contra los datos correspondientes al diseño de dos plantas que Petróleos Mexicanos tiene operando. A continuación se discuten los problemas y modificaciones introducidas durante la recalibración del modelo.

4.2.1. DATOS DE DISEÑO PARA EL REACTOR I.

En la Tabla 4.4 se muestran los datos correspondientes a las condiciones de operación del diseño de uno de los reactores (el reactor, según el diseño, es isotérmico).

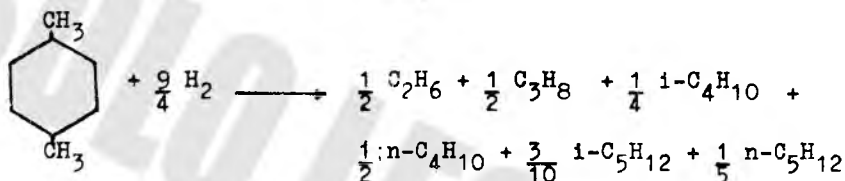
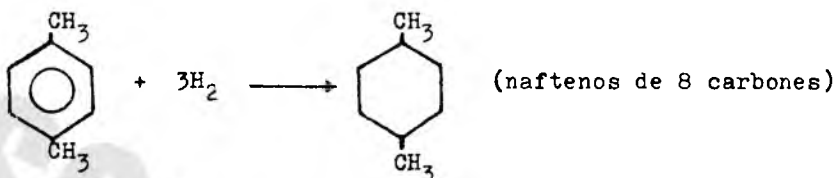
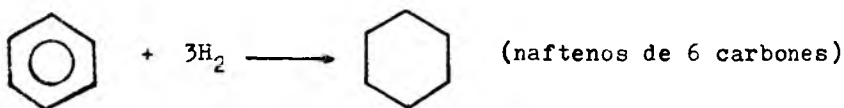
Al introducir los datos al modelo, se encontraron una serie de discrepancias en los resultados, siendo las principales las siguientes:

- a.- El modelo predice más para-xileno que los datos de diseño.
- b.- Lo mismo ocurre con el benceno.
- c.- Adicionalmente, el modelo no predice la formación de nafténicos de 6 y 8 carbonos, así como tampoco la formación de compuestos ligeros.

Tabla 4.4. Datos de diseño del reactor I.

REACTOR I		
Flujo Total de Alimentación, kgmol/h		25 894.2
Vol. Total de la cama catalítica, m ³		113.6
Temperatura de entrada, °C		454
Presión de entrada, atm		12.9
Densidad del catalizador, kg/m ³		650.0
COMPONENTES, kgmol/h	ENTRADA	SALIDA
para-Xileno	208.10	412.80
meta-Xileno	1 157.10	988.80
orto-Xileno	475.40	443.80
Hidrógeno	18 488.50	18 125.00
Tolueno	20.60	48.50
Metano	4 369.56	4 401.40
Etilbenceno	422.63	366.00
Trimetilbenceno	0.625	17.20
Benceno	2.30	11.80
Etano	347.60	418.40
Naftenos-6	4.10	23.50
Naftenos-8	4.80	23.4
Propano	215.40	235.10
Iso-butano	57.60	66.40
N-butano	87.20	108.80
Iso-pentano	23.10	34.60
N-pentano	9.20	14.90

En base a estos resultados preliminares, se modificó el modelo añadiéndole las siguientes reacciones:



De estas tres reacciones las dos primeras deben ocurrir con facilidad, ya que la carga al reactor es deficiente en nafténicos y rica en hidrógeno y aromáticos; se supuso que la velocidad de formación de los compuestos nafténicos era proporcional a la velocidad de formación de los aromáticos correspondientes, y al hidrógeno presente.

$$\frac{dn_{N6}}{dz} = \eta_6 \frac{dn_{BZ}}{dz} P_{H_2}^3$$

donde:

N6=naftenos de 6 carbonos

$$\frac{dn_{N8}}{dz} = \eta_8 \frac{dn_{p-x}}{dz} P_{H_2}^3$$

donde:

N8=naftenos de 8 carbonos

Tomando en cuenta estas suposiciones, las variaciones de las moles del benceno, para-xileno e hidrógeno se modifican de acuerdo a:

$$\frac{dn_{BZ}}{dz} = \frac{dn'_{BZ}}{dz} - \frac{dn_{N6}}{dz}$$

$$\frac{dn_{p-x}}{dz} = \frac{dn'_{p-x}}{dz} - \frac{dn_{N8}}{dz}$$

$$\frac{dn'_{H_2}}{dz} = \frac{dn_{H_2}}{dz} - 3 \frac{dn_{N6}}{dz} - 3 \frac{dn_{N8}}{dz}$$

Por otro lado, la última de las tres nuevas reacciones introducidas no representa en realidad una reacción que pueda ocurrir, sino una "pseudo-reacción global" de hidrogenólisis de compuestos pesados y que procede con una velocidad de reacción proporcional a la fracción de naftenos de 8 carbonos, es decir:

$$\frac{dn_{C_2H_6}}{dz} = \eta_6 \frac{1}{2} \frac{dn_{N8}}{dz} P_{H_2}$$

$$\frac{dn_{C_3H_8}}{dz} = \eta_6 \frac{1}{2} \frac{dn_{N8}}{dz} P_{H_2}$$

$$\frac{dn_{1-C_4H_{10}}}{dz} = \eta_6 \frac{1}{4} \frac{dn_{N8}}{dz} P_{H_2}$$

$$\frac{dn_{n-C_4H_{10}}}{dz} = \eta_6 \frac{1}{2} \frac{dn_{N8}}{dz} P_{H_2}$$

$$\frac{dn_{1-C_5H_{12}}}{dz} = \eta_6 \frac{3}{10} \frac{dn_{N8}}{dz} P_{H_2}$$

$$\frac{dn_{n-C_5H_{12}}}{dz} = \eta_6 \frac{1}{5} \frac{dn_{N8}}{dz} P_{H_2}$$

y por lo tanto la variación de los naftenos de 8 carbonos y el hidrógeno quedan finalmente como:

$$\frac{dn_{N8}}{dz} = \frac{dn'_{N8}}{dz} - \left(\frac{dn_{C_2H_6}}{dz} + \frac{dn_{C_3H_8}}{dz} + \frac{dn_{1-C_4H_{10}}}{dz} + \frac{dn_{n-C_4H_{10}}}{dz} \right. \\ \left. + \frac{dn_{1-C_5H_{12}}}{dz} + \frac{dn_{n-C_5H_{12}}}{dz} \right)$$

$$\frac{dn_{H_2}}{dz} = \frac{dn''_{H_2}}{dz} - \frac{9}{4} \frac{dn'_{N8}}{dz}$$

Al introducir las modificaciones anteriores al modelo los resultados mejoraron substancialmente ya que se pudo reproducir las concentraciones y temperatura a la salida del reactor, excepto el para- y el meta-xileno. Para resolver este problema, se analizó el comportamiento de la constante de equilibrio para las reacciones de para- a meta-xileno y de orto- a meta-xileno, encontrándose que a 450°C los valores obtenidos a partir de los datos de la referencia (Bhatia et al 1989) son:

$$K_{PM} = 2.19 \quad y$$

$$K_{OM} = 2.38$$

mientras que calculadas usando energías libres de formación, (Hougen y Watson, 1969) se obtuvo que:

$$K_{PM} = 1.57 \quad y$$

$$K_{OM} = 2.1$$

De acuerdo a estos resultados se modificó el valor de k_1

(reacción de para- a meta-xileno) y al afectar este valor, el ajuste que se observó fue mucho mejor que el anterior, ya que se "reprodujeron" en su totalidad todas las concentraciones y temperatura de salida del reactor. Estos resultados se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Comparación de resultados finales para el ajuste del reactor I. (kgmol/h).

COMPUESTO	ENTRADA	SALIDA DISEÑO	SALIDA MODELO
para-Xileno	208.1	412.8	404.9
meta-Xileno	1157.1	988.1	961.4
orto-Xileno	475.4	443.8	433.2
Hidrógeno	18488.5	18125.0	18186.4
Tolueno	20.6	48.5	46.4
Metano	4369.6	4401.4	4446.3
Etilbenceno	422.6	366.0	354.5
Benceno	2.3	11.8	13.9
Trimetilbenceno	1.0	16.4	16.1
Nafteno-6	0.0	23.5	21.5
Nafteno-8	18.6	23.4	22.85
Etano	397.0	418.4	403.8
Propano	214.0	235.1	220.8
1-Butano	58.0	66.4	61.4
n-Butano	88.0	108.8	94.8
i-Pentano	23.0	34.6	27.1
n-Pentano	9.0	14.9	11.7
Temperatura, °C	454	454	457

4.2.2 DATOS DE DISEÑO PARA EL REACTOR II.

En la tabla 4.6. se muestran los datos correspondientes a las condiciones de diseño del segundo reactor analizado, el cual también se comporta isotéricamente, según el diseño. Estos datos fueron introducidos al modelo que incluye todas las modificaciones discutidas en el inciso anterior y para este segundo caso, sin modificaciones adicionales se reprodujeron con bastante aproximación los datos de diseño, según se muestra en la tabla 4.7.

Tabla 4.6. Datos de diseño del reactor II.

REACTOR II			
Flujo Total de Alimentación, kgmol/h		3079.34	
Volumen de la cama catalítica, m ³		13.829	
Temperatura de entrada, °C		427	
Presión de entrada, atm		20.0	
Densidad del catalizador, kg/m ³		663.0	
COMPONENTES.	kgmol/h	ENTRADA	SALIDA
para-Xileno		31.37	60.47
meta-Xileno		178.88	135.93
orto-Xileno		57.70	59.43
Hidrógeno		2107.014	2077.87
Tolueno		0.545	3.04
Metano		396.75	400.47
Etilbenceno		22.02	21.88
Trimetilbenceno		0.499	2.996
Benceno		0.318	1.59
Etano		176.88	178.55
Nafteno-6		0.0	0.0
Nafteno-8		0.227	1.59
Propano		75.27	77.22
Iso-butano		0.0	0.0
N-butano		27.24	30.37
Iso-pentano		0.0	0.0
N-pentano		4.63	6.54

Tabla 4.7. Comparacion de resultados finales para el ajuste del reactor II. (kgmol/h)

COMPUESTO	ENTRADA	SALIDA DISEÑO	SALIDA MODELO
para-Xileno	31.37	60.47	59.0
meta-Xileno	178.88	135.93	139.5
orto-Xileno	57.70	59.43	55.5
Hidrógeno	2107.014	2077.87	2052.9
Tolueno	0.545	3.04	4.78
Metano	396.75	400.47	410.3
Etilbenceno	22.02	21.88	16.9
Benceno	0.318	1.59	2.57
Trimetilbenceno	0.499	2.996	4.05
Naftenos-6	0.0	0.0	4.18
Naftenos-8	0.227	1.59	0.824
Etano	176.88	178.65	177.83
Propano	75.27	77.22	76.22
Iso-butano	0.0	0.0	0.475
N-butano	27.24	30.37	28.2
Iso-pentano	0.0	0.0	0.57
N-Pentano	4.63	6.54	5.01
Temperatura, °C	427.0	427.0	431.0

4.2.3 CONCLUSIONES PRELIMINARES

Hasta este momento se ha analizado el comportamiento del modelo propuesto por Bhatia (Bhatia et al, 1989), al intentar reproducir los resultados de la misma fuente y los datos de diseño de dos plantas, llegándose a las siguientes conclusiones:

- a.- Por alguna razón no evidente, los datos citados en la fuente original NO reproducen los resultados en ella reportados; introduciendo algunas modificaciones en los parametros citados se lograron obtener resultados aproximados.
- b.- Para poder reproducir los datos de diseño de dos reactores de Petróleos Mexicanos, hubo necesidad de introducir modificaciones adicionales llegando a un conjunto de parámetros que producen resultados confiables, ya que fue posible reproducir los datos de diseño de los dos reactores con el mismo juego de parámetros.

El conjunto de parámetros con los que finalmente se reprodujeron los resultados se muestra en las tablas 4.8 y 4.9.

Tabla 4.8. Parametros de Arrhenius ajustados para las diferentes reacciones.

Reacción	k_{o_1} kmol/(kg-h-atm)	E_1 kcal/mol
Isomerización de los xilenos	$(k_o)_1 = 3.11 \times 10^5$	20.0
	$(k_o)_{-1} = 9.30 \times 10^5$	22.8
	$(k_o)_2 = 8.90 \times 10^5$	22.3
	$(k_o)_{-2} = 1.89 \times 10^5$	20.0
Hidrogenólisis	$(k_o)_3 = 1.53 \times 10^2$	20.0
	$(k_o)_4 = 2.17 \times 10^2$	20.0
	$(k_o)_5 = 1.58 \times 10^3$	20.0
Isomerización del etilbenceno	$(k_o)_6 = 3.61 \times 10^{-3}$	-0.11
	$k_6' = 8.25 \times 10^5$	20.0
Desproporción de los xilenos	$(k_o)_7 = 2.5 \times 10^3 (k_o)_1$	20.0
	$(k_o)_8 = 1.65 \times 10^{-3} (k_o)_2$	17.4
	$(k_o)_9 = 3.3 \times 10^4 ((k_o)_2 + (k_o)_{-1}) / 2$	22.5
	$(k_o)_{-7} = 5 \times 10^{-3} (k_o)_{-1}$	22.8
	$(k_o)_{-8} = 3.3 \times 10^{-3} (k_o)_2$	22.3
	$(k_o)_{-9} = 3.3 \times 10^{-3} ((k_o)_2 + (k_o)_{-1}) / 2$	22.5
	$k_{10} = 0.4$	5.0

Tabla 4.4 Calores de Reaccion (ΔH_r , 298.15) modificados para las diferentes reacciones.

REACCION	ΔH_r (298.15) kcal/kgmol
$P-x \rightleftharpoons M-x$	-170.0
$O-x \rightleftharpoons M-x$	-420.0
$P-x + H_2 \longrightarrow T + CH_4$	-10256.07
$O-x + H_2 \longrightarrow T + CH_4$	-10256.07
$M-x + H_2 \longrightarrow T + CH_4$	-10256.07
$EBZ \longrightarrow O-x$	-2836.67
$EBZ \longrightarrow P-x$	-2836.67
$EBZ \longrightarrow M-x$	-2836.67
$EBZ \longrightarrow CH_4 + T$	-12836.67
$2(P-x) \rightleftharpoons T + TMB$	144.0
$2(O-x) \rightleftharpoons T + TMB$	-382.0
$2(M-x) \rightleftharpoons T + TMB$	478.0
$2(T) \longrightarrow O-x$	-48.0
$2(T) \longrightarrow P-x$	215.0

CAPITULO V

AJUSTE DEL MODELO CON DATOS DE OPERACION

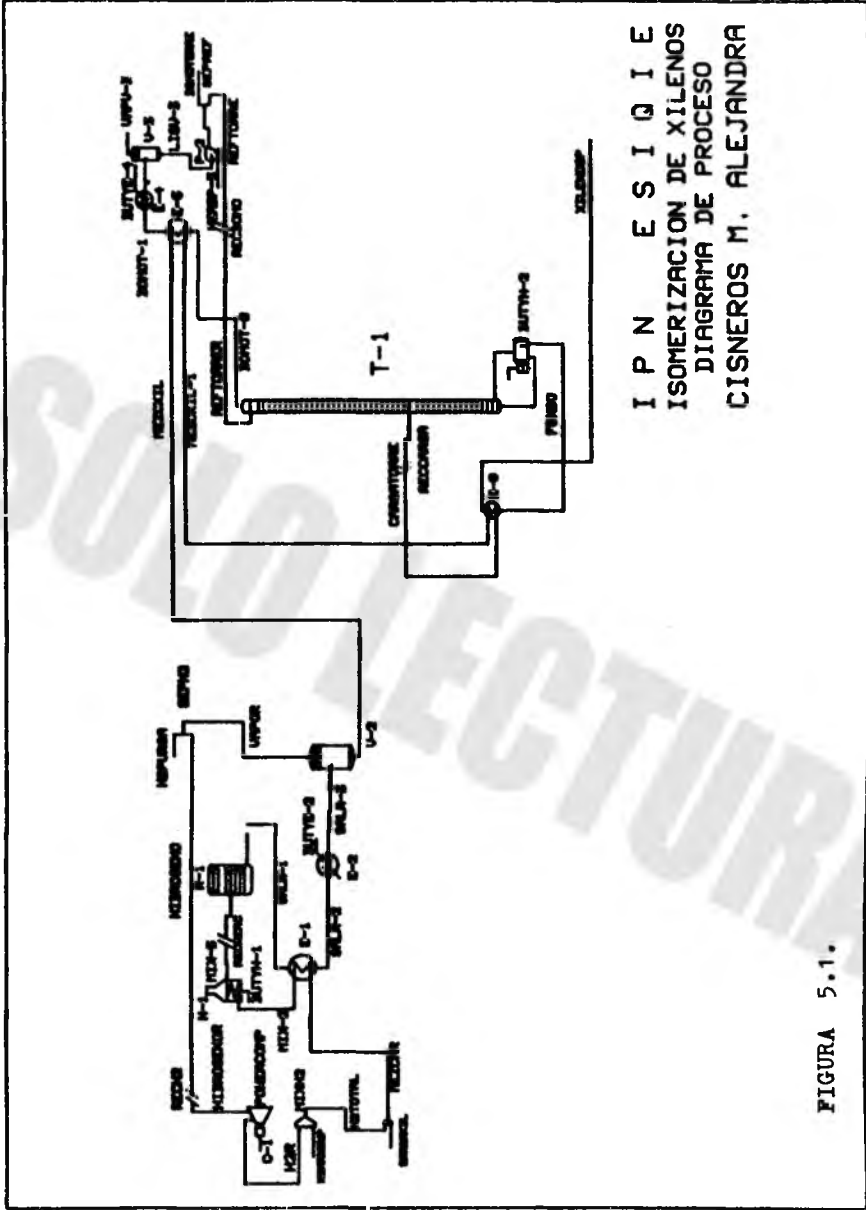
5.1 INTRODUCCION

Una vez que se han logrado reproducir los resultados entrada/salida, para el caso del diseño de dos reactores, según se vió en el capítulo anterior, queda por realizar la parte más importante del modelado de un sistema; lograr que el modelo matemático que se propone reproduzca los datos que presenta la operación de una planta real.

Con el propósito de situar al lector en el tipo de problema con el que queda por resolver, así como la información de la que se pudiera disponer para llevar a cabo el ajuste ya mencionado, a continuación se hace una breve descripción del proceso que usa Petróleos Mexicanos, en una de sus plantas, para llevar a cabo la isomerización de xilenos.

5.2 DESCRIPCION DEL PROCESO DE ISOMERIZACION DE XILENOS.

El propósito del proceso de isomerización de xilenos es, como su nombre lo indica, isomerizar los compuestos aromáticos de ocho carbonos (orto-, meta-, para-xileno y etilbenceno), contenidos en la carga, hacia el para-xileno por ser este el



IPN E S I Q I E
 ISOMERIZACION DE XILENOS
 DIAGRAMA DE PROCESO
 CISNEROS M. ALEJANDRA

FIGURA 5.1.

producto más valioso (por su uso y por su precio de venta) y el que está en menor proporción en la carga a la planta.

El proceso de isomerización consta de los siguientes pasos:

La carga fresca conteniendo los productos ya mencionados se mezcla con hidrógeno fresco o de repuesto y con hidrógeno que se recircula de una sección posterior de la planta, como se describe más adelante. La mezcla ya mencionada se precalienta, primeramente, contra el efluente del reactor en el cambiador E-1 y después en un calentador de fuego directo (H-1) para darle la temperatura de reacción adecuada.

En este punto es importante recalcar la importancia que tiene el hidrógeno en el sistema de isomerización.

a) En primer lugar, si se intentara llevar a cabo la isomerización sin la presencia del hidrógeno, se requerirían temperaturas muy altas, que provocarían la carbonización del catalizador, al intentar vaporizarlos.

Al agregar el hidrógeno, que es un compuesto incondensable a la presión de operación del sistema, lo que se provoca es un abatimiento de la presión parcial de los aromáticos y por lo tanto la temperatura que se requiere para vaporizarlos es mucho menor.

b) Por otro lado, todas las reacciones involucradas en el sistema son ligeramente exotérmicas. Si no se añadiera al sistema reaccionante un medio que absorbiera el calor generado, la temperatura de aquel se incrementaría provocando, nuevamente, carbonización del catalizador.

- c) Adicionalmente, al bajar la presión parcial de los hidrocarburos en el sistema por medio del hidrógeno, se evita la tendencia de aquellos a descomponerse por la acción de la temperatura.
- d) Finalmente, y por desgracia, no todo son ventajas al añadir hidrógeno, ya que este compuesto provoca una serie de reacciones indeseables, como ya se describió con anterioridad en el capítulo III. Un buen balance de la relación H₂/carga incrementará los beneficios al sistema, minimizando al mismo tiempo los problemas que genera.

Regresando a la descripción del proceso, una vez que se ha dado al sistema reaccionante la temperatura deseada, la mezcla de hidrógeno e hidrocarburos se introduce al reactor de isomerización R-1, el cual contiene el catalizador descrito en el capítulo II, que promueve las reacciones deseadas. El efluente del reactor, conteniendo los isómeros de los aromáticos así como una serie de productos indeseados (metano, etano, etc., tolueno, benceno, naftenos de seis y ocho carbonos así como aromáticos pesados) se usa para precalentar la carga al reactor en el cambiador E-1; después de este enfriamiento primario, se continua con el enfriamiento de la mezcla reaccionante, en el cambiador E-2, para lograr la condensación de los productos deseados así como la mayor parte de aquellos que se desea que no regresen al reactor de isomerización.

La mezcla vapor-liquido obtenida en el cambiador E-2 se separa en el tanque separador V-2 donde las corrientes que se generan tienen diferentes destinos:

La corriente líquida, llamada producto isomerizado, se envia a una columna de destilación T-1, donde por el domo se obtienen todos los productos ligeros contenidos en el líquido y por el fondo se recuperan los productos isomerizados así como los aromáticos pesados. Esta última corriente recibe un tratamiento posterior para la recuperación del para-xileno. La corriente gaseosa obtenida en el separador contiene el hidrógeno que no tomó parte en las reacciones indeseables así como los productos ligeros obtenidos en las reacciones secundarias, también indeseables. Una parte de esta corriente gaseosa, rica en hidrógeno, se recircula al reactor, previa recompresión en el compresor C-1 para recuperar las pérdidas por caída de presión, y la otra parte del hidrógeno se purga del sistema con el propósito de que los productos indeseables no se acumulen mas de la cuenta en el circuito de síntesis.

5.3. DATOS DISPONIBLES PARA LLEVAR A CABO EL AJUSTE DEL MODELO.

Los análisis y/o determinaciones que rutinariamente se llevan a cabo en la planta y que de una u otra forma deberán emplearse para ajustar el modelo matemático que se ha desarrollado hasta este punto, son los siguientes:

a) Flujo, composición y condiciones de la carga.

- b) Flujo, composición y condiciones del hidrógeno de repuesto.
- c) Presión de operación del circuito (presión de operación en el separador V-2)
- d) Temperatura de entrada al reactor R-1.
- e) Temperatura del separador V-2.
- f) Composición del producto isomerizado. (Nota 1)
- g) Composición y flujo del hidrógeno de purga.
- h) Composición y flujo del hidrógeno de recirculación.
- i) Composición del producto líquido del domo de la columna T-1. (Nota 1)
- j) Cantidad de reflujo a la columna.
- k) Temperatura del separador V-3.
- l) Presión de operación de la columna.
- m) Presión de descarga de la bomba P-2.
- n) Composición y flujo del producto líquido del fondo de la columna T-1.

Con la información arriba descrita (nótese que no se dispone de información a la salida del reactor de isomerización y la de la entrada es posible aproximarla mediante balances de masa por componente) se deberá recalibrar el modelo del reactor, como se hizo con anterioridad, hasta reproducir en su totalidad la información disponible de la planta.

NOTA 1: En las composiciones de estas dos corrientes, todos los productos que no son aromáticos se agrupan como no aromáticos, excepto los nafténicos.

Para llevar a cabo la recalibración del modelo se hizo una recopilación de la información descrita como sigue:
Se escogieron como datos típicos de operación, el promedio de los siete primeros días de los meses de agosto, septiembre y octubre de 1990. (La arbitrariedad de este procedimiento puede ser tan criticable como el lector lo desee pero tiene significado estadístico para un análisis como el que se pretende llevar a cabo).

5.4. ESTRATEGIA DE SIMULACION

Para llevar a cabo la recalibración del modelo y tomando en cuenta que el problema que se tiene involucra la simulación de una planta, se recurrió al uso del simulador de procesos HYSIM, para poder resolver el problema que se tiene planteado hasta este momento, en un tiempo finito, (El simulador de procesos HYSIM fue desarrollado por la compañía Hyprotech de Canadá, a la cual le agradecemos todas las facilidades brindadas para poder hacer uso del simulador; sin esta herramienta, difícilmente podría haberse concluido este trabajo).

En términos generales un simulador de procesos es un programa que permite analizar la operación de una planta de proceso (bajo algunas condiciones se puede diseñar) ya que dicho programa tiene la capacidad de simular la operación de cambiadores de calor, compresores, expansores, válvulas, bombas, mezcladores, reactores, etc; y además tiene la facilidad de conectar los diferentes equipos en la forma que se desea. Así, pueden simularse plantas para procesamiento de

gas, refinación de petróleo, plantas petroquímicas, etc. Una de las características más importantes que debe tener un simulador es permitir el cambio de métodos para la predicción de propiedades termodinámicas (entalpía, entropía, volumen, etc.) y para el cálculo del equilibrio líquido-vapor, y líquido-líquido-vapor, ya que no todos los componentes que maneja una planta pueden ser representados con una sola ecuación de estado (sustancias polares y no polares, sistemas a alta y baja presión, etc). Finalmente, los simuladores de procesos deben ser lo suficientemente "robustos" para manejar esquemas de procesos complicados como es el caso en que existen recirculaciones de masa y/o energía.

La estrategia empleada para resolver el problema de simulación fue el siguiente:

- a.- Ignorar la existencia del cambiador carga/producto E-1, del reactor. Esto es posible hacerlo ya que para el lado de la carga al reactor, después del cambiador existe el calentador H-1, el cual proporciona la temperatura deseada a la entrada del reactor R-1. Para la corriente de salida del reactor, después de enfriarse en el cambiador E-1, pasa por el enfriador E-2 donde alcanza la temperatura del tanque separador V-2.
- b.- Suponer composición y flujo de la corriente de entrada al reactor (MIX-3); la temperatura y presión están fijas a la salida del calentador.
- c.- Resolver el reactor R-1.
- d.- Resolver el enfriador E-2.

- e.- Resolver el separador V-2.
- f.- Separar la corriente VAPOR que sale del separador V-2 en el hidrogeno de la purga (H2PURGA) y en el hidrógeno de recirculación (HIDROGENO), manteniendo el flujo de este último como dato fijo, ya que se dispone de esta información de campo, (inciso 5.3, punto h).
- g.- Resolver el compresor C-1.
- h.- Mezclar el hidrógeno de recirculación a la salida del compresor (H2R) con el hidrogeno de repuesto, (H2MAKEUP).
- i.- Mezclar el hidrogeno total del punto anterior (H2TOTAL) con la carga fresca (CARGAXIL).
- j.- Comparar la composición y flujo de la corriente calculada en el punto anterior (MEZCAR) con la suposición que se hizo para la entrada del reactor (MIX-3).
Si la diferencia entre las dos corrientes mencionadas (MEZCAR y MIX-3) es tal que se puede considerar que se logró la convergencia del circuito, continuar con el punto k. Si la diferencia no es satisfactoria, se debe efectuar una nueva suposición de la corriente MIX-3 y repetir el procedimiento desde el punto c. (Existe mas de una forma de efectuar una nueva suposición, pero la discusión de ellas está fuera del enfoque principal de esta tesis).
- k.- Una vez que se ha alcanzado la convergencia, es necesario verificar que los resultados obtenidos para el flujo y composición del gas de purga y la composición del

líquido del separador V-2, concuerden con los datos de campo. Si los datos concuerdan, continuar con el punto 1; de no lograr la concordancia modificar los parámetros del modelo del reactor y repetir el procedimiento desde el punto b.

- 1.- Una vez que se logró la convergencia en el circuito se debe tomar en cuenta la existencia del cambiador E-1 y recalcular las cargas térmicas del calentador H-1 y del enfriador E-2, pudiéndose continuar entonces con el de la torre y todo el equipo asociado a ella como a continuación se describe.
- m.- Suponer la temperatura de entrada a la columna (la composición global y flujo de esta corriente es la misma que la del producto isomerizado del tanque V-2) y la composición y temperatura del reflujo a la torre (la cantidad de reflujo es un dato).
- n.- Resolver la columna T-1, dando como especificación la cantidad de producto que se obtiene por el fondo, la cual también es dato.
- o.- Resolver el cambiador E-5.
- p.- Resolver el cambiador E-4.
- q.- Resolver el separador V-3.
- r.- Resolver la bomba P-2.
- s.- Separar la corriente de descarga de la bomba en el reflujo a la torre (cantidad fija) y producto líquido del domo.
- t.- Resolver el cambiador E-9.

- u.- Comparar la composición supuesta para el reflujo con la calculada y las temperaturas supuesta y calculada para la corriente de carga a la torre. Si ambas comparaciones resultan satisfactorias continuar con el punto v. En caso de que las comparaciones no resulten satisfactorias, efectuar nuevas suposiciones y repetir el procedimiento desde el paso n.
- v.- Una vez que se ha logrado la convergencia queda por verificar que las composiciones obtenidas por el domo y el fondo de la columna son iguales a las reportadas por el campo. En caso de que los resultados no concuerden, la única posibilidad que existe para explicar las diferencias es un error de los instrumentos de campo. Esto se debe a que ya no es posible hacer ajustes en el reactor ya que se pudo lograr un ajuste adecuado en el hidrógeno de purga y en el producto isomerizado. Siendo este el caso, habrá necesidad de "mover" el reflujo y/o el producto del fondo y repetir el procedimiento desde el paso m, hasta lograr reproducir todos los datos de la planta.

5.6 RESULTADOS Y OBSERVACIONES.

De acuerdo a lo descrito en los incisos anteriores, se procedió a efectuar el ajuste del modelo del reactor a las condiciones reales de operación de una planta. Los parámetros finales que describen el modelo del reactor y que dieron el mejor ajuste para los meses analizados fueron los siguientes:

5.5.1. RECALIBRACION DEL MODELO.

En la tabla 5.1 se presentan los valores finales de todos y cada uno de los parámetros que describen el funcionamiento del reactor (por completez, se presenta la "evolución" que sufrieron los parámetros, desde los proporcionados por Bhatia (Bhatia et al, 1989) hasta los usados en esta última parte). Creemos importante aclarar los siguientes hechos con respecto a los catalizadores.

- a) Se desconoce el tipo de catalizador que se usó en la planta reportada por Bhatia. (Bhatia et al, 1989)
- b) Los datos de diseño de la planta corresponden al uso del catalizador *Octafining EA* fabricado por Engelhard.
- c) Los datos de operación de la planta corresponden al catalizador *Octafining 0750*, fabricado también por Engelhard y que supuestamente es mas "selectivo" y que puede manejar altas concentraciones de etilbenceno en la carga.

Tabla 5.1 Parametros de Arrhenius (k₀)_i, Selectividades y Constantes de Adsorción.

	DATOS ORIGINALES	DATOS DE DISEÑO	DATOS FINALES
(k ₀) ₁	2.49x10 ⁵	3.11x10 ⁵	3.11x10 ⁵
(k ₀) ₋₁	7.44x10 ⁵	9.30x10 ⁵	9.30x10 ⁵
(k ₀) ₂	3.56x10 ⁵ (NOTA 1)	8.90x10 ⁵	8.90x10 ⁵
(k ₀) ₋₂	7.55x10 ⁵ (NOTA 1)	1.89x10 ⁵	1.89x10 ⁵
(k ₀) ₃	3.06x10 ²	1.53x10 ²	6.12x10 ¹
(k ₀) ₄	2.17x10 ²	2.17x10 ¹	4.34x10 ¹
(k ₀) ₅	1.58x10 ³	1.58x10 ¹	3.16x10 ¹
(k ₀) ₆	5.15x10 ⁻³	3.61x10 ⁻³	3.61x10 ⁻³
k ₆	1.65x10 ⁵	8.25x10 ²	1.65x10 ²
(k ₀) ₇	1.25x10 ⁴	7.76x10 ²	4.67x10 ²
(k ₀) ₋₇	7.44x10 ⁴	4.65x10 ³	2.75x10 ³
(k ₀) ₈	1.78x10 ⁴	1.47x10 ³	1.34x10 ³
(k ₀) ₋₈	3.56x10 ⁴	2.94x10 ³	2.67x10 ³
(k ₀) ₉	5.50x10 ³	3.00x10 ²	1.82x10 ²
(k ₀) ₋₉	5.50x10 ⁴	3.00x10 ³	1.82x10 ³
k ₁₀	2.00x10 ³	0.4	0.8

Tabla 5.1. Continuación.

α	0.21	0.21	0.005
β	0.32	0.32	0.005
γ	0.47	0.47	0.990
KP	1.2370	1.2370	1.2370
KM	1.3330	1.3330	1.7329
KO	0.4767	0.4767	0.4767

NOTA 1: En el capítulo IV se discute ampliamente la razón por la cual la relación $(k_0)_2/(k_0)_1$ fue alterada.

Al llevar a cabo una comparación de los valores presentados en la tabla 5.1 se pueden hacer algunas observaciones de los factores preexponenciales modificados con respecto a los presentados originalmente por Bhatia, (Bhatia et al, 1989).

a) Isomerización de los Xilenos.

En la primera reacción reversible que transforma el para- en meta-xileno se tuvo que aumentar los factores preexponenciales $(k_0)_1$ y $(k_0)_2$ en un 25% al pasar del caso original al caso de diseño y estos valores se mantuvieron al cambiar al caso de operación. Lo mismo sucedió para la reacción de meta- a orto-xileno pero en este caso la variación fue de un 150%.

Lo anterior implica que el catalizador de diseño de la planta y el que se usa actualmente en la operación presentan la misma actividad para la interconversión entre

los tres xilenos.

b) Reacciones de Hidrogenolisis.

Al comparar los datos originales con los de diseño se observa que las constantes de velocidad tuvieron que ser modificadas, ya que se estaba produciendo mucho tolueno y metano que son subproductos indeseables.

En el primer ajuste que se hizo al modelo, la constante de velocidad que involucra al para-xileno fue reducida a la mitad mientras que las que involucran al orto- y al meta-xileno fueron reducidas 10 y 100 veces, respectivamente. Al realizar la recalibración del modelo, se tuvieron que modificar nuevamente los valores de estas constantes de velocidad reduciendo la del para- a la mitad pero aumentando la del orto- y meta-xileno al doble. Esto quiere decir que el nuevo catalizador destruye menos para-xileno pero destruye mas de los otros dos xilenos.

c) Isomerización del Etilbenceno.

Para el caso en el que el etilbenceno se isomeriza a los tres xilenos se llevó a cabo una reducción del 30% en la constante de velocidad para cada una de las tres reacciones que producen los tres xilenos. En el caso de la recalibración del modelo, en la simulación de la operación de la planta, estas constantes ya no variaron pero, como se observa, las selectividades en la producción de los xilenos fueron drásticamente modificadas ya que la producción de para- y orto-xileno se hizo casi cero y la

selectividad hacia el meta-xileno aumento drásticamente de 0.4767 a 0.990.

Por otro lado, el etilbenceno que se consume para producir tolueno y metano es una cantidad prácticamente insignificante, para los últimos dos casos (aproximadamente 400% mas lenta que el caso original).

d) Desproporción de los Xilenos.

Primeramente se observa, con los datos originales, que las tres reacciones reversibles de este grupo están fuertemente limitadas por el equilibrio químico. Ahora bien para el caso del para-xileno, en el primer ajuste la constante de velocidad se redujo del orden de 20 veces, para el orto-xileno 12 veces y para el meta-xileno 18 veces. En la recalibración final del modelo, las constantes de velocidad se volvieron a reducir en un 33% para el para- y meta-xileno, mientras que para el orto-xileno se redujo en un 10%. Se observa que el catalizador actual destruye menos xilenos por desproporción que el catalizador de diseño.

En el caso de la última reacción, que es la reconversión de tolueno a orto- y para-xileno, la reacción fue drásticamente frenada con respecto a la referencia original ya que debido a su exotermicidad se provocaban incrementos muy grandes de temperatura ($> 50^{\circ}\text{C}$) lo cual no se observa en la planta real.

Por último, se debe mencionar que de los tres xilenos, el ajuste del meta-xileno fue el mas complicado de lo-

guar; de hecho en los resultados finales de composición de las corrientes de mayor interés en este estudio, el meta-xileno es el que presenta la mayor desviación.

Hasta este punto se puede concluir que el catalizador que actualmente opera en la planta es más selectivo hacia los xilenos no porque forme más de estos sino porque no los destruye en las reacciones de desproporción y de hidrogenólisis. Adicionalmente, la conversión de etilbenceno es selectiva, casi en un 100%, hacia meta-xileno.

Finalmente, se observa en la tabla 5.1 que el valor de la constante K_M se incrementó de 1.333 a 1.7329 (incremento de un 30%). El significado físico de este aumento se explica en el hecho de que el meta-xileno es adsorbido más fuertemente, con respecto a los otros dos casos, y por consiguiente es más transformable a para- y orto-xileno, lo cual se traduce a final de cuentas en una mayor selectividad del catalizador hacia los productos de mayor valor.

5.5.2 AJUSTE A LOS DATOS DE PLANTA.

En las tablas 5.2, 5.3 y 5.4 correspondientes a los meses de agosto, septiembre y octubre de 1990, se presentan los resultados obtenidos con el simulador HYSIM, con el mejor ajuste logrado. Para los tres meses hubo necesidad de ajustar algunos de los datos proporcionados por el campo para lograr reproducir las composiciones. Debe aclararse que para las co-

rrientes líquidas la composición reportada agrupa a todas las parafinas como no aromáticas y los naftenos de 6 y 8 carbonos los agrupa en una sola composición, la cual arbitrariamente se dividió en 50% de naftenos-6 y 50% de naftenos-8.

Los ajustes consistieron en lo siguiente:

a) Sección de reacción.

Si se usaban los flujos de hidrógeno de repuesto reportado por la planta, de ninguna forma era posible encontrar un juego de parámetros del reactor que reprodujera las composiciones del producto isomerizado ni la del hidrógeno de purga.

Bajo estas condiciones se modificó el valor del flujo del hidrógeno de repuesto, según se muestra en las tablas 5.2, 5.3 y 5.4 donde se observa que para el mes de agosto el hidrógeno de repuesto se aumentó en un 15.8%, para el mes de septiembre en un 18.7% y para el mes de octubre en un 33.6%.

(Tomando en cuenta las condiciones de operación de la planta, donde las cargas son casi iguales, para los tres meses, la variación del hidrógeno de repuesto observada en el último mes es incongruente). Por otro lado, es factible pensar que una desviación de 18% en un flujo de 2000 kg/h, comparado con los 256 000 kg/h de carga no es una diferencia significativa.

Bajo las condiciones mencionadas en el párrafo anterior, se observa que el ajuste que se logra para las dos salidas de la sección de reacción (hidrógeno de purga y carga a la torre) es aceptable, presentándose las siguientes desviaciones

d- relativa importancia.

- Flujo del hidrogeno de purga:

Para el mes de agosto, la desviacion es de un 10.6%, para septiembre de un 9.1% y de un 16.4% para octubre.

- Composicion del gas de purga:

En estos analisis se observa consistentemente que el porcentaje de hidrógeno calculado se encuentra un 4% abajo del valor reportado, ocurriendo lo opuesto para el metano que se encuentra un 4% arriba del reportado por el campo. Es nuestra opinión que estas diferencias no son significativas.

- Composición de la carga a la torre.

Para el caso de este análisis la única diferencia observada es en el meta-xileno, existiendo para los tres meses analizados, una diferencia del 3% entre el valor calculado y el reportado (33.29% vs 36.41%, en promedio).

b) Sección de separación de xilenos.

Para este caso, nuevamente sucedió que si se usaban los datos reportados por el campo en cuanto a flujos (domo, fondo y reflujo) no era posible reproducir las composiciones observadas en el campo, en particular se observó que la pérdida de xilenos por el domo era muy alta. Como consecuencia de lo anterior, se analizaron las dos alternativas para reproducir las composiciones:

b.1) Aumento del reflujo al domo.

b.2) Aumento del producto del fondo.

(Existe otra opción que es la combinación de las dos anteriores, pero no fue analizada).

Cuando se uso la opción (b.1) para lograr el ajuste, resulto que la cantidad de reflujo habia que aumentarla de 23 000 kg/h a mas de 60 000 kg/h, lo cual no es factible ya que implicaria, en primer lugar, un error enorme en el instrumento correspondiente y en segundo lugar una sobrecarga en los condensadores del domo en la torre (200% mas del diseño) y pensamos que tal sobrecarga no puede ser adsorbida.

Cuando se uso la opción (b.2) para reproducir las composiciones, se tuvo que aumentar el producto del fondo en un 9.5% en promedio, lo cual queda dentro del limites razonables para errores en instrumentos. Bajo estas condiciones, el ajuste logrado para las composiciones es bastante bueno, segun se observa en las tablas 5.2, 5.3 y 5.4

TABLA 5.2 DATOS DE OPERACION (AGOSTO 1990)

(COMPOSICIONES EN FRACCIÓN PESO)

COMPUESTO	CARGA FRESCA	HIDROGENO		CARGA A T-1		PRODUCTO		DOMO TORRE			
		DE REPUESTO	NITROGENO	PURGA	PTA. CALC.	ISOMERIZADO	PTA. CALC.	PTA. CALC.	PTA. CALC.		
P-XILENO	0.0666	0	0	.0007	.1409	.1388	.1670	.1697	.0050	.0079	
M XILENO	0.4292	0	0	.0016	.3685	.3351	.4394	.4102	.0112	.0179	
O-XILENO	0.1697	0	0	.0006	.1585	.1542	.1947	.1905	.0005	.0009	
NITROGENO	0	.9744	.6490	.6300	0	.0001	0	0	0	0	
TOLUENO	.0658	0	0	.0009	.0705	.0596	.0264	.0235	.2971	.2204	
METANO	0	.0714	.2388	.2737	0	.0019	0	0	0	.0012	
EBZ	.1265	0	0	.0006	.1055	.1085	.1258	.1306	.0093	.0153	
TMB	0	0	0	0	.0033	.0025	.0077	.0031	0	0	
BENZENO	.0181	0	0	.0010	.0197	.0203	.0007	0	.1216	.1098	
ETANO	0	.0038	.0539	.0594	0	.0037	0	0	0	.0084	
NAFTENOS 6	.0621	0	0	.0030	.0672	.0671	.0191	.0002	.2778	.3619	
NAFTENOS 8	.0621	0	0	.0011	.0672	.0877	.0191	.0723	.2778	.1588	
PROPANO	0	.0004	.0234	.0172	0	.0045	0	0	0	.0174	
ISO BUTANO	0	0	.0092	.0034	0	.0029	0	0	0	.0137	
N BUTANO	0	0	.0030	.0048	0	.0058	0	0	0	.0286	
ISO PENTANO	0	0	.0026	.0013	0	.0043	0	0	0	.0225	
N-PENTANO	0	0	0	.0007	0	.0029	0	0	0	.0152	
FLUJO (Kg/h)	256051	1727	2000*	3073.7	3600	-	254678	189,750	206,000	63,207	46,748

(*) CALCULADO

T EBT REAC	-	398.7	°C
T SEP V-2	-	58	°C
P SEP V-2	-	14.4	Kg/cm ² abs
H2 RECIRC	-	24,596	Kg/mol/h
REFLUJO TORRE	-	22,357	Kg/h

TABLA 5.3 DATOS DE OPERACION (SEPTIEMBRE 1990)

(COMPOSICIONES EN FRACCIÓN PESO)

COMPUESTO	CARGA FRESCA	HIDROGENO DE REPUESTO		HIDROGENO PURGA		CARGA A 1-1		PRODUCTO ISOMERIZADO		DOMO TORRE	
				PTA.	CALC.	PTA.	CALC.	PTA.	CALC.	PTA.	CALC.
P-XILENO	.0703	0	0	.0007	.1414	.1383	.1690	.1707	.0068	.0016	
M-XILENO	.4219	0	0	.0016	.3807	.3279	.4394	.4047	.0132	.0036	
O-XILENO	.1593	0	0	.0006	.1575	.1512	.1938	.1870	.0008	.0007	
HIDROGENO	0	.9750	.6981	.6500	0	.0001	0	0	0	0	
TOLUENO	.0698	0	0	.0010	.0745	.0623	.0275	.0257	.3003	.2283	
RETARD	0	.0210	.2195	.2806	0	.0018	0	0	0	.0012	
E82	.1226	0	0	.0006	.1033	.1051	.1236	.1291	.0121	.0037	
TMB	0	0	0	0	.0044	.0024	.0075	.0029	0	0	
BENCENO	.0184	0	0	.0011	.0201	.0208	.0007	0	.1130	.1119	
ETANO	0	.0034	.0449	.0533	0	.0033	0	0	0	.0079	
NAFTENOS 6	.0689	0	0	.0034	.0641	.0743	.0194	.0002	.2770	.3988	
NAFTENOS 8	.0689	0	0	.0012	.0641	.0931	.0194	.0802	.2770	.1525	
PROPANO	0	.0004	.0219	.0163	0	.0043	0	0	0	.0168	
ISO-BUTANO	0	.0001	.0095	.0032	0	.0028	0	0	0	.0130	
N-BUTANO	0	0	.0036	.0045	0	.0055	0	0	0	.0270	
ISO-PENTANOS	0	0	.0028	.0013	0	.0041	0	0	0	.0212	
N-PENTANO	0	0	0	.0007	0	.0027	0	0	0	.0143	
FLUJO (Kg/h)	256,009	1607	1900*	2922.5	3188	-	254,742	190,302	206,000	81,730	47,036

(*) CALCULADO

T ENT. REAC	-	389.8	°C
T SEP V-2	-	58.5	°C
P SEP V-2	-	14.41	Kg/cm ² man
N2 RECIRC	-	24,629	Kgmo1/h
REFLUJO TORRE	-	22,946	Kg/h

TABLA 5.4 DATOS DE OPERACION (OCTUBRE 1990)

(COMPOSICIONES EN FRACCIÓN PESO)

COMPUESTO	CARGA FRESCA	HIDROGENO DE REPUESTO	HIDROGENO PURGA		CARGA A T-1		PRODUCTO ISOMERIZADO		DORO TORRE	
			PTA.	CALC.	PTA.	CALC.	PTA.	CALC.	PTA.	CALC.
P-XILENO	.0750	0	0	.0007	.1431	.1444	.1772	.1771	.0045	.0057
M-XILENO	.4281	0	0	.0015	.3631	.3357	.4420	.4120	.0085	.0125
O-XILENO	.1886	0	0	.0006	.1590	.1584	.1943	.1937	.0004	.0006
HIDROGENO	0	.9784	.8967	.8533	0	.0001	0	0		0
TOLUENO	.0731	0	0	.0010	.0800	.0853	.0273	.0236	.3214	.2501
BETANO	0	.0220	.2028	.2837	0	.0018	0	0	0	.0012
EBZ	.1178	0	0	.0005	.0965	.1013	.1153	.1228	.0068	.0106
TMB	0	0	0	0	.0046	.0025	.0085	.0031	0	0
BENCENO	.0181	0	0	.0010	.0210	.0208	.0006	0	.1157	.1109
ETANO	0	.0014	.0485	.0481	0	.0030	0	0	0	.0072
NAFTENOS Ø	.0597	0	0	.0028	.0664	.0652	.0174	.0002	.2714	.3501
NAFTENOS Ø	.0597	0	0	.0010	.0664	.0842	.0174	.0680	.2714	.1575
PROPANO	0	.0001	.0310	.0181	0	.0043	0	0	0	.0168
ISO-BUTANO	0	0	.0108	.0032	0	.0028	0	0	0	.0132
N-BUTANO	0	0	.0069	.0045	0	.0058	0	0	0	.0275
ISO-PENTANO	0	0	.0035	.0013	0	.0042	0	0	0	.0216
N-PENTANO	0	0	0	.0006	0	.0028	0	0	0	.0145
FLUJO (Kg/h)	749,090	1,385,1850*	2803.3	3262	-	243,845	178,183	200,406	64,662	45,772

(*) CALCULADO

TEMP REAC	-	402	°C
T SEP V-2	-	58.82	°C
P SEP V-2	-	14.13	
N2 RECIRC	-	24,548	kgol/h
REFLUJO TORRE	-	22,854	kg/h

a) Temperatura de entrada al reactor

Esta variable es "facilmente" controlable debido a la existencia del horno H-1 (Figura 5.1), el cual permite, dentro de cierto rango, variar la temperatura de entrada al reactor. Para el primer estudio que se hizo, los valores que se le asignaron a esta variable fueron de 400°C a 460°C y para el segundo fue de 395°C a 405°C el cual es un rango muy pequeño pero que por conveniencia se trabajo así, como se vera mas adelante.

b) Hidrógeno de repuesto del circuito.

Ya que para todo fin práctico no existe limitación en la cantidad de hidrógeno de repuesto que se puede alimentar al circuito, se le asignaron los siguientes valores para el análisis: 1750 kg/h, 2000 kg/h, 2250 kg/h y 2500 kg/h con la composición señalada en la tabla 5.2.

(Esta variable sólo será analizada en el primer caso).

c.- Recirculación de ligeros del domo en la torre T-1 como carga. (Fig. 5.1)

En la operación actual de la planta, parte del producto líquido que sale del domo de la columna T-1 se recircula como carga al circuito de isomerización. El propósito de tener esta recirculación se analiza mas adelante.

La carga líquida total a la planta, bajo las condiciones actuales de operación es de 278,421 kg/h de las cuales 60,000 kg/h son recirculación de productos ligeros de la to-

rrer T-1 (basicamente tolueno, benceno y productos naftenicos de 6 y 8 carbonos). Tomando en cuenta estos valores, en el primer estudio la recirculacion de ligeros se bajo a 30,000 kg/h y se elimino por completo. (Los analisis de estas corrientes se muestran en las tablas 6.3 a la 6.6). Por consiguiente, en el segundo análisis con el "circuito de isomerización" los valores de la recirculación se variaron desde 25,000 kg/h hasta 95,000 kg/h con incrementos de 10,000 kg/h con el objeto de tener un rango amplio para el análisis. De acuerdo a lo antes mencionado los valores asignados a las variables analizadas fueron los que se encuentran en las tablas 6.1 y 6.2.

Tabla 6.1. Valores Asignados a las Variables Analizadas en el Caso I.

	Temp.Entrada al reactor (°C)	Hidrógeno de Repuesto (kg/h)	Recircul. domo T-1 (kg/h)	Carga al Circuito (kg/h)
Punto Base *	398	2,000	60,000	278,421
Temperaturas Analizadas	400-460 (30)	-	-	-
Hidrógeno de Repuesto	-	1,750-2,500 (250)	-	-
Recirculac. de Ligeros	-	-	60,000-0 (-30,000)	278,421- 218,421 (-30,000)

* Caso base correspondiente al mes de agosto de 1990.

Tabla 6.2. Valores Asignadas a las Variables Analizadas en el Caso II.

	Temp. Entrada al reactor (° C)	Recirculacion domo T-1. (Kg/h)	Carga al Circuito (Kg/h)
Punto Base *	398	60,000	266,528
Temperaturas Analizadas	395-405 (2.5)	-	-
Recirculacion de Ligeros	-	25,000-95,000 (10,000)	231,528- 301,528 (10,000)

* Caso base correspondiente al mes de agosto de 1990.

6.3 EFEECTO DE LAS VARIABLES DE OPERACION SOBRE LA PRODUCCION DE PARA-XILENO.

Cualesquiera que sean las variables de operación que se escojan para analizar, se deberá empezar por definir la forma en que se va a estudiar su efecto sobre la producción de para-xileno.

6.3.1. Conversión y Selectividad

Para este propósito, en el Capítulo II se definieron un par de variables para medir el comportamiento de un sistema reaccionante.

Estas variables son, para el caso particular que aquí se ang

lica, las siguientes:

$$\text{Conversión: } x = 1 - \frac{\text{moles}(\text{ox}+\text{mx}+\text{EBZ})_s}{\text{moles}(\text{ox}+\text{mx}+\text{EBZ})_e}$$

$$\text{Selectividad: } \eta = \frac{\text{moles}(\text{px})_s - \text{moles}(\text{px})_e}{\text{moles}(\text{ox}+\text{mx}+\text{EBZ})_e - \text{moles}(\text{ox}+\text{mx}+\text{EBZ})_s}$$

El producto de estas dos variables representa la cantidad de para-xileno formada por mol de reactivos alimentada.

En estas definiciones se ha considerado que el único producto valioso es el para-xileno y que las materias primas son el orto-, el meta-xileno y el etilbenceno. Puede cuestionarse la aparición del orto-xileno como materia prima en lugar de como producto valioso, tomando en cuenta que el precio de venta del orto-xileno es mayor que el del etilbenceno y meta-xileno. Sin embargo, como se verá mas adelante, el orto-xileno siempre desaparece y por ello que se le de el tratamiento de materia prima.

6.3.2. PRODUCCION Y CONSUMO DE LOS ISOMEROS.

En esta parte lo que se analizará es la producción del para-xileno con base al consumo que se requiere de los demas isómeros presentes (orto-xileno, meta-xileno y etilbenceno) dentro de los parámetros señalados en la tabla 6.2.

6.4. RESULTADOS

6.4.1. Caso I

Los resultados obtenidos para el caso I que involucra solamente el modelo del reactor de isomerización, con los datos mostrados en la tabla 6.1, se presentan en las tablas 6.3 a 6.6, para algunos casos y, en forma completa, en la figura 6.1.

Sobre estos resultados se pueden emitir algunos comentarios:

1.- Hidrógeno de Repuesto

En el rango analizado el hidrógeno de repuesto no afecta en forma sensible, el comportamiento del sistema, ya que según se observa en la figura 6.1, las curvas correspondientes a la variación del hidrógeno están demasiado "cerca".

TABLA 6.3 BALANCE DE MATERIA ALREDEDOR DEL REACTOR.

Recirculación de ligeros al reactor = 60 000 Kg/h
 Hidrogeno de repuesto = 2 000 Kg/h
 Temperatura del reactor = 400°C

COMPONENTES	ENTRADA (Kgmol/h)	SALIDA (Kgmol/h)	Δ (TON/DIA)
p - xileno	177.123	349.1122	437.54
m - xileno	1075.296	840.9631	-596.14
o - xileno	425.770	368.0759	- 95.89
tolueno	205.818	190.7730	- 33.20
EBZ	320.150	278.9064	-104.92
benceno	84.900	91.4750	12.31
N-6	263.560	277.3311	27.78
N-8	168.770	226.3241	154.71

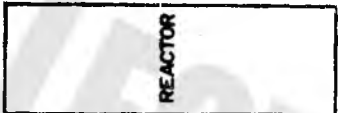


conversion (%) m - xileno = 21.79 selectividad (%) p - xileno = 54.90
 o - xileno = 8.85
 EBZ = 12.98
 Total = 17.20
 conv. X selec. = 0.094

TABLA 6.4 BALANCE DE MATERIA ALREDEDOR DEL REACTOR.

Recirculacion de ligeros al reactor = 0
 Hidrogeno de repuesto = 1750 Kg/h
 Temperatura del reactor = 460°C

COMPONENTES	ENTRADA (Kg/mol/h)	SALIDA (Kg/mol/h)	Δ (TON/DIA)
p - xileno	174,238	365,5812	537,66
m - xileno	1068,720	694,9973	-976,19
o - xileno	425,480	413,7543	- 29,83
tolueno	22,680	64,46062	92,25
EBZ	314,780	272,9755	-108,35
benzeno	25,485	26,42261	1,75
N-6	74,290	76,54428	4,63
N-8	26,800	94,87382	183



conversion (%) m - xileno = 35,90
 p - xileno = 2,75
 EBZ = 13,28
 total = 23,86

selectividad (%) p - xileno = 48,33
 conv. X tolos. = 0,153

TABLA 6.5 BALANCE DE MATERIA ALREDEDOR DEL REACTOR.

Recirculacion de ligeros al reactor = 0
 Hidrogeno de repuesto = 2000 Kg/h
 Temperatura del reactor = 400°C

COMPONENTES	ENTRADA (Kgmol/h.)	SALIDA (Kgmol/h)	Δ (TON/DIA)
p-xileno	174,240	345,0018	434,420
m-xileno	1068,720	830,2927	-606,560
o-xileno	425,480	382,1464	-110,240
tolueno	22,680	34,9817	27,160
EBZ	314,800	273,8245	-104,240
benceno	25,480	26,0224	1,015
N-6	74,250	75,7043	2,930
N-8	26,800	81,8026	147,850

conversion (%) m-xileno = 22.31
 o-xileno = 10.18
 EBZ = 13.02
 Total = 45.51

selectividad (%) p-xileno = 52.91
 conv. Xselect = 0.0946

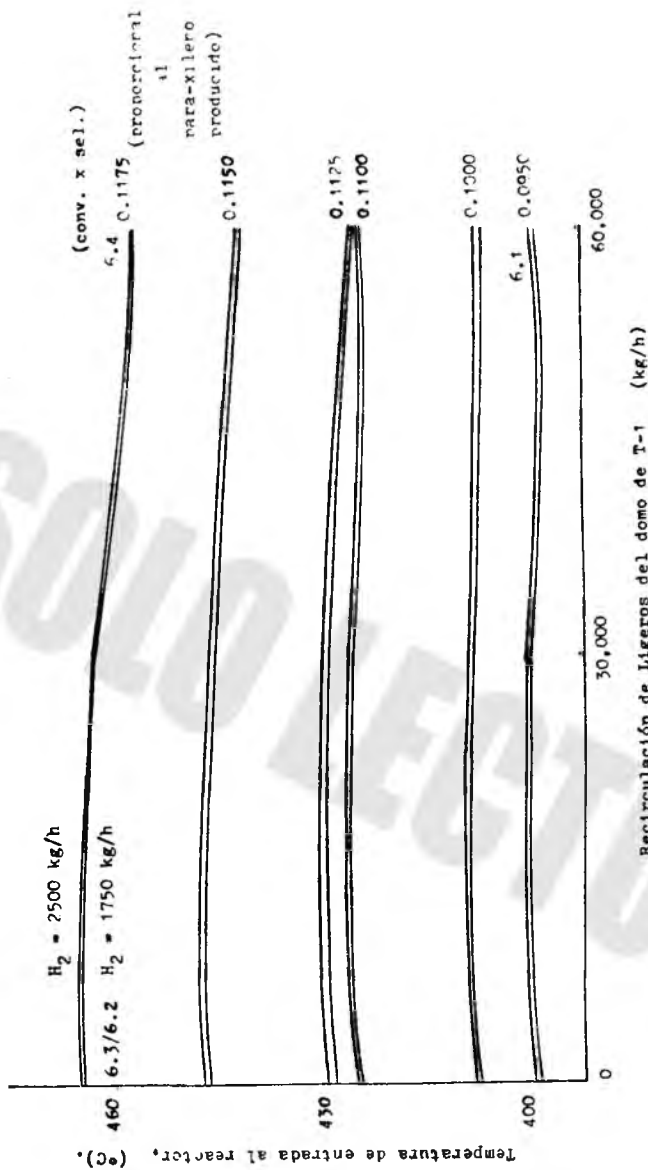


FIG. 6.1. REACTOR DE ISOMERIZACIÓN C. P. Q. CANGREJERA.
CARGA FRESCA 218, 421 kg/h.

2.- Recirculación de Ligeros

A mayores temperaturas, la cantidad recirculada del domo de la torre T-1 influye positivamente en la producción de para-xileno ya que según se observa en la figura 6.1 si se trabaja a 460°C con cero de recirculación, el producto conversión por selectividad es del orden de 0.1168 con 30,000 kg/h de recirculación el producto conversión por selectividad sube a 0.1172 y con 60,000 kg/h de recirculación el producto de conversión por selectividad se incrementa hasta 0.1186, lo cual representa una ganancia entre los extremos de 1.5%; es decir la producción de para-xileno se incrementaría en el porcentaje señalado.

Sin embargo, si bien es cierto que desde el punto de vista del para-xileno es conveniente aumentar la recirculación, resulta que esta acción tiene efectos negativos sobre otros productos valiosos como se describe a continuación.

Tabla 6.7 Resultados del modelo del reactor con y sin recirculación de ligeros.

Condiciones de Operación	H2= 1750 kg/h Recirc.=0 Temperatura=460°C conv. x sel.=0.1168	H2=1750 kg/h Recirc.=60,000Kg/h Temperatura=460°C conv. x sel.=0.1181
Ganancia ó Pérdida de Producto (TON/D)		
Orto-xileno	- 29.83	- 11.73
Meta-xileno	- 976.19	- 962.55
Etilbenceno	- 106.35	- 107.09
Para-xileno	537.66	547.31
Tolueno	92.25	0.062
Benceno	1.75	18.00
Naftenos-6	4.63	40.00
Naftenos-8	183.00	193.51

En la tabla anterior se observa que al aumentar la recirculación se incrementó la producción de para-xileno en 10 TON/D, consumiéndose 18 TON/D menos de orto-xileno, 14 TON/D menos de meta-xileno y 1 TON/D más de etilbenceno pero a costa de 92 TON/D menos de tolueno.

Tomando en cuenta que los productos valiosos son los antes mencionados, existe una ganancia de 42 TON/D de xilenos a costa de 92 TON/D menos de tolueno. Dependiendo de las condiciones que prevalezcan en el mercado (deman-

da y precios) estas daran las bases de que operacion es la mas conveniente desde el punto de vista economico.

3.- Carga Fresca

Por último, y con el fin de analizar que pasaría si se cargan al circuito 278, 421 kg/h de carga fresca, sin recirculación, se realizaron un par de corridas adicionales con las condiciones señaladas en la tabla 6.8 (con cero de recirculación de ligeros). Los resultados obtenidos muestran que el producto conversion por selectividad fue de 0.1166 , lo cual indica que la producción de para-xileno se incrementa proporcionalmente con la carga.

4.- Temperatura

Al variarse la temperatura en el rango analizado, se observa que el producto de conversión por selectividad varía en el rango de 0.095 a 0.1175, valores que corresponden a una conversión de 20% y una selectividad del 50%, pudiéndose plantear la siguiente pregunta: ¿que le pasa al otro 50% de los productos convertidos?

Como se observa en las tablas 6.3 a la 6.6 un buen porcentaje (20%) se transforma a productos nafténicos de 6 y 8 carbonos, los cuales tienen algún valor comercial en la manufactura de gasolina y el otro 25% se transforma en parafinas ligeras (pentano y mas ligeros) cuyo único valor comercial pudiera ser como gas combustible (estos productos, por irrelevantes al propósito de esta tesis no se incluyen en las tablas).

TABLA 6 8 BALANCE DE MATERIA ALREDEDOR DEL REACTOR.

Recirculación de ligeros al reactor = 0
 Hidrogeno de repuesto = 1750 Kg/h
 Temperatura del reactor = 460°C

COMPONENTES	ENTRADA (Kgmol/h)	SALIDA (Kgmol/h)	Δ (TON/DIA)
p-xileno	217.021	479.6791	668.20
m-xileno	1331.136	850.8578	-1221.83
o-xileno	529.953	514.9415	- 38.19
tolueno	28.250	83.3620	121.39
EBZ	392.072	341.4141	-128.67
benceno	31.743	33.3300	2.60
N-6	92.481	95.8250	6.74
N-8	33.381	117.9028	227.19

REACTOR

conversion (%) m-xileno = 0.3608
 o-xileno = 0.0283
 EBZ = 0.1292
 Total = 0.2423

selectividad (%) p-xileno = 0.4811
 conv. X select. = 0.1166

6.4.2. Caso II (Figuras 6.2, 6.3, 6.4.)

1.- En las condiciones actuales de operación, se tiene una producción de para-xileno de 18.6 TON/h con un consumo de meta-xileno, orto-xileno y etilbenceno de 33.6 TON/h. Si se aumentara la recirculación de ligeros hasta 83,350 kg/h y la temperatura a 403°C el consumo de isómeros es el mismo pero la producción de para-xileno aumenta 0.4 TON/h lo que equivale a 10 TON/D aproximadamente, lo cual es una ventaja ya que anteriormente por mucho que se aumentara la producción de para-xileno se consumía más del doble de los otros isómeros y repercutía negativamente en el aspecto económico.

Para obtener una ganancia de para-xileno de 10 TON/D, se consume 10 TON/D más de meta-xileno y 2 kg/h más de etilbenceno, pero disminuye el consumo de orto-xileno en 10 TON/D aproximadamente; resultando benéfico ya que como se ha visto anteriormente el orto-xileno es un producto muy valioso.

Todos estos resultados se observan en las figuras 6.3 y 6.4.

2.- Por otra parte, si se desea mantener la temperatura actual de operación pero aumentando la recirculación hasta 71,000 kg/h, la producción de para-xileno aumentaría a 2.4 TON/D consumiéndose 10 TON/D menos de los demás xilenos, lo que equivale a 3.4 TON/D menos de consumo de

meta-xileno, 6.5 TON/D menos de orto-xileno y 12 kg/D mas de etilbencem , como se ve en las figuras 6.2 a 6.4.

SOLO LECTURA

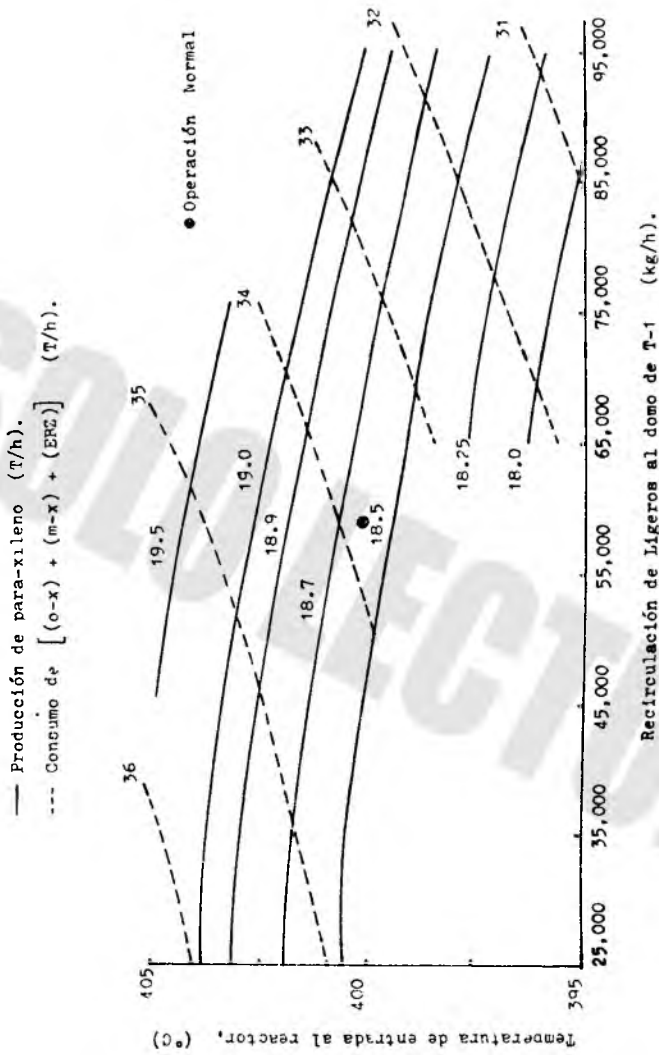


FIG. 6.2. CONSUMO DE ORTO-XILENO, META-XILENO Y ERZ Y PRODUCCION DE PARA-XILENO (T/h).

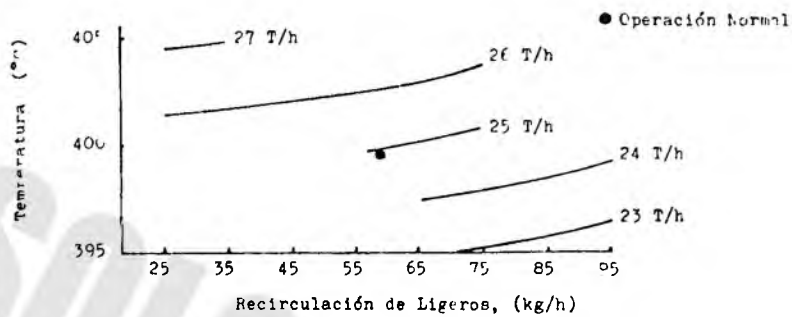


FIG. 6.3. CONSUMO DE META-XILENO (T/h).

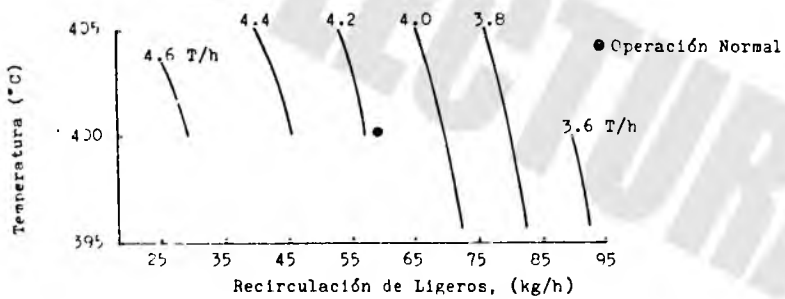


FIG. 6.4. CONSUMO DE ORTO-XILENO (T/h).

6.4.2.1 Comentarios

Si bien es cierto que la aplicabilidad, como ayuda en la operación, de las figuras 6.2 a 6.4 es limitada ya que para generarlas se supuso que la composición y flujo de la carga fresca y la composición de la recirculación de ligeros del domo de la T-1 se tomaron constantes, sí proporcionan información de que clase de movimientos operativos habrían de realizar en la planta para incrementar su rentabilidad.

Por otro lado, al mover las condiciones de operación de la planta de isomerización se mueven el resto de las plantas que conforman el tren de producción de aromáticos (capítulo I), por lo que para cada movimiento que se hiciera en la planta, con base a las gráficas generadas, sería necesario dejar que el tren de aromáticos se estabilice en un nuevo punto y a partir de éste volver a generar otro juego de gráficas que permitiera predecir el siguiente movimiento que debiera efectuarse.

El procedimiento anteriormente descrito sería de gran valor ya que ayudaría a "optimizar" todo el tren de aromáticos.

tema reaccionante, orto-xileno, meta-xileno y para-xileno, (Apendice I), demostrandose que no es posible la ocurrencia del mínimo que se reporta en el artículo.

b.- Por otro lado, el modelo de Bhatia predice incrementos de temperatura a través del reactor de hasta 15°C, cuando en las plantas que se encuentran en operación, incluso a nivel mundial, el incremento de temperatura no excede los 10°C y en algunos casos los reactores de operación son prácticamente isotérmicos.

c.- Por último, un aspecto químico que se ignora por completo en el modelo original fue el de algunas reacciones secundarias que bajo ciertas condiciones pueden provocar que el reactor destruya todas las materias primas así como los productos principales (xilenos y etilbenzeno). Entre las reacciones que se ignoraron se pueden mencionar las siguientes:

- Hidrogenación de aromáticos de seis y ocho carbonos para producir los compuestos nafténicos correspondientes. Esta reacción consume una gran cantidad de hidrógeno.
- Rompimiento por hidrógeno (hidrogenólisis) de los naftenos formados para producir parafinas ligeras (metano, etano, propano, etc) las cuales tienen una influencia directa sobre la operación del reactor ya que bajan la pureza del hidrógeno de recirculación (Figura 5.1).

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las conclusiones que se pueden obtener a partir del material presentado en los capítulos previos, se pueden dividir en tres categorías:

- a) Con respecto al modelo cinético original presentado por Bhatia et al (1989).
- b) Modificaciones a los parámetros cinéticos para lograr reproducir los datos de diseño de dos reactores que se operan en Petróleos Mexicanos.
- c) Resultados del análisis de sensibilidad usando el reactor únicamente y tomando en cuenta todo el circuito de isomerización de la planta.

1. Modelo Matemático del Reactor propuesto por Bhatia.

Como primer paso dado en el desarrollo de un modelo matemático que reprodujera las condiciones de operación actuales de las plantas de Petróleos Mexicanos, se usó el modelo desarrollado por Bhatia, encontrándose las siguientes deficiencias en su modelo.

- a.- En primer lugar, el tipo de comportamiento que presenta el reactor resulta bastante irreal ya que predice que el meta-xileno exhibe un mínimo en la composición sin que, con los resultados que presenta, se puede encontrar una justificación a tal comportamiento. Por otro lado, se realizó un análisis simplificado del sig

2. Modificación al Modelo Matemático y Ajuste de Parámetros.

Tomando en cuenta las deficiencias del modelo de Bhatia, descritas en el inciso anterior, el segundo paso que se dió en el desarrollo del nuevo modelo matemático fue el de incorporar las reacciones mencionadas en el punto 1.c; estas modificaciones fueron descritas en el capítulo IV. Usando como base el modelo modificado se procedió de la siguiente forma:

- a.- Se tomaron los datos de diseño de dos reactores de Petróleos Mexicanos y se procedió a modificar los parámetros cinéticos del modelo hasta reproducir los datos de diseño, lo cual se alcanzó exitosamente. (Ver capítulo IV). Adicionalmente, se encontró que los parámetros cinéticos de la reacción de para-xileno a meta-xileno involucran una constante de equilibrio diferente a la que se calcula con datos termodinámicos (entalpías y entropías de formación y energía libre de la reacción); al cambiar la constante de equilibrio reportada por Bhatia a la calculada, el ajuste de las composiciones fue mucho más sencillo.
- b.- Una vez que se reprodujeron los resultados del diseño, se procedió a reproducir datos de operación de las plantas. En contraste con el ajuste logrado en el inciso (a), para este nuevo ajuste no se dispuso de datos de entrada y salida del reactor sino de entrada y salida del circuito de isomerización así como de los productos de separación de la columna T-1, en la cual, por el fon

do se recuperan los xilenos, el etilbenceno y los aromáticos pesados que se forman en el reactor. De acuerdo a lo descrito en el capítulo V, para llevar a cabo este ajuste se usó como herramienta de apoyo el simulador HYSIM.

Adicionalmente a la dificultad anterior existió otro aspecto que provocó algunas dificultades para alcanzar el ajuste final. Los problemas de ajuste en esta etapa fueron provocados por el hecho de que los diseños de los reactores correspondían a un tipo de catalizador y, actualmente, la planta opera en otro tipo de catalizador.

El cambio en el catalizador se vio reflejado en dos puntos básicos:

- b1.- La constante de adsorción del meta-xileno fue mayor para el nuevo catalizador, lo cual es beneficioso desde el punto de vista de potencialidad para producir orto- y para-xileno.
- b2.- El catalizador nuevo es más selectivo hacia el meta-xileno (99%) y no en la proporción señalada en el trabajo de Bhatia.

Independientemente de los problemas anteriores, se logró reproducir la operación actual de uno de los reactores, según se describió en el inciso b.

7. Análisis de Sensibilidad

Una vez que se completo satisfactoriamente la fase del ajuste del modelo matemático a datos de planta, se procedió a efectuar un análisis de sensibilidad del modelo bajo las siguientes bases:

3.a.- Análisis con el Modelo del Reactor.

En la figura 6.1, se presentaron los resultados del efecto que tienen la temperatura de entrada al reactor, la cantidad de hidrógeno de repuesto y la cantidad de recirculación de ligeros, a carga fresca constante, sobre la producción de para-xileno, por mol de carga de reactivos (meta-xileno, orto-xileno y etilbenceno). De acuerdo a los resultados obtenidos desde el "punto de vista del reactor", la cantidad de hidrógeno de repuesto no afecta la producción de para-xileno; la cantidad de recirculación de ligeros no tiene mucha influencia si la temperatura de entrada al reactor es inferior a 430°C, pero a temperaturas mayores, mientras más ligeros se recirculan, mayor es la producción de para-xileno, aunque el costo para producirlo se incrementa debido al mayor consumo de los otros dos xilenos y del etilbenceno.

3.b.- Análisis con el Circuito de Isomerización.

Ya que el análisis de sensibilidad sobre un solo equipo de una planta cuando forma parte de un circuito, resulta bastante irrelevante desde el punto de vista de operación (desde un punto de vista teórico pudiere revestir importancia), se procedió a ampliar el análisis de sensibilidad, pero esto

sobre el circuito de isomerización.

Uno de los mayores beneficios que reporta el análisis de sensibilidad de un proceso, en este caso el circuito de isomerización de xilenos, es el poder generar gráficas con "políticas" de operación; por ejemplo, para el caso que se analiza en esta tesis, se generaron varias gráficas con las que es posible anticipar que clase de ajustes operacionales hay que efectuar sobre las variables independientes, para incrementar la producción de para-xileno sin que se aumente el consumo neto de materias primas o bien como reducir el consumo de éstas sin afectar la producción de para-xileno.

4.- Recomendaciones.

Para poder optimizar en realidad la producción del para-xileno e inclusive del orto-xileno, por ser éste un producto bastante valioso, se tendría que hacer un estudio detallado e individual de cada planta que involucra la producción de estos en el tren de producción de aromáticos ya que por muchas variaciones que se le hagan a los parámetros de operación analizados en la planta de isomerización de xilenos, para obtener una mayor producción de para-xileno en este caso, el estudio queda incompleto ya que de esta planta no depende totalmente la obtención del mismo y lo que es benéfico para esta planta no necesariamente lo es para otra, por lo que se recomendaría hacer la simulación de la planta de cristalización para entonces acoplar todos los resultados obteni-

dos y así lograr optimizar finalmente la isomerización de los xilenos y el etilbenceno.

SOLO LECTURA

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Bhatia, Subhesh.; Chandra, Sudeep. et al. Simulation of the Xylene Isomerization Catalytic Reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 28, 1989, pp.1185-1190.
2. Carberry, James T. Chemical and Catalytic Reaction Engineering. Mc. Graw-Hill, 1976.
- 3.- Collins, D. J.; Scharfi R. P. Isomerization and Disproportionation of Xylenes with an Aluminum Chloride Catalyst. Applied Catalysis, 8, 1983. pp. 273-288.
- 4.- Cortés, A.; Corma, A. The Mechanism of Catalytic Isomerization of Xylenes: Kinetic and Isotopic Studies. Journal of Catalysis. 51, 1978, pp.338-344.
- 5.- Cortés, A.; Corma, A. On the Mechanism of Catalytic Isomerization of Xylenes: Molecular Orbital Studies. Journal of Catalysis.57,1979, pp.444-449.
- 6.- Cortés, A.; Corma, A.; Kinetics of the Gas-Phase Catalytic Isomerization of Xylenes. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 19, 1980, pp.263-267.

- 7 - Glidden, B. J.; Cianfield, P. P.; Gas Particle Heat Transfer Coefficients in Packed Beds of Reynolds Numbers between 2 and 100. British Chemical Engineering. Vol.15, No.4, April 1970. pp. 481-482.
- 8.- Hanson, K. L.; Engel, A.J.; AIChE Journal, 13, 260, (1967).
- 9.- Hougen, Otaf A.; Watson, Kenneth, M.; Ragatz R.A.; Chemical Process Principles. Vol 1-3. Kinetics and Catalysis. John Wiley and Sons, Inc., N.Y, 1966.
- 10.- Lide, David R. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press. 71 st. Edition, 1990.
- 11.- Okada, Masahide; Ohsato, Katsuaki. Kinetics of Catalytic Isomerization of o-Xylene on Silica-Alumina Catalyst Exchanged with Nickel-Ion. Bulletin of The Japan Petroleum Institute. Vol.3, No.1, May 1971, pp.45-56.
- 12.- Operating Manual. Volume III. Octafining Unit. Petróleos Mexicanos. Complejo Petroquímico La Cangrejera, Veracruz. México.

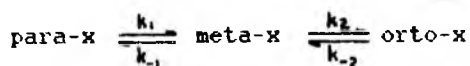
- 13 - Pitts, P.M. Jr.; Connor J. E. Jr.; et al. Isomerization of Alkyl Aromatic Hydrocarbons Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 47, No. 4, April 1955. pp. 770-773.
- 14.- Rebschläger, K.H; Christoffel, E.G. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1979, 18, 347.
- 15.- Satterfield, N. Charles. Heterogeneous Catalysis in Practice. Mc. Graw-Hill Book Company, 1968.
- 16.- Young L. B.; Butter, S. A.; et al. Shape Selective Reactions with Zeolite Catalysis. Journal of Catalysis. 76, 1982. pp.418-442.

A P E N D I C E I

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE XILENOS EN EL REACTOR DE ISOMERIZACION

En el trabajo presentado por Bhatia (Bhatia et al, 1989) y que se uso como punto de partida para el desarrollo de esta tesis, se reporta, en forma grafica, que la variacion del meta-xileno a lo largo del reactor presenta un minimo el cual ocurre, aproximadamente, al 60% de la cama catalitica. Si bien es cierto que las figuras a las que se hace mencion son bastante cualitativas, no deja de llamar la atención el comportamiento tan poco usual en un sistema reaccionante diseñado para producir para-xileno a partir de orto- y meta-xileno.

En este apéndice se demuestra que para el sistema reaccionante isotermico:



cualitativamente análogo al empleado para modelar la producción de para-xileno, es imposible que ocurran mínimos como los mostrados en el trabajo de Bhatia.

Sean:

$$x_p = n_p^{\circ} - n_p \quad (\text{A } 1)$$

$$x_o = n_o^{\circ} - n_o \quad (\text{A } 2)$$

las moles convertidas de para- y orto-xileno, respectivamente de (A1) y (A2); las moles de meta-xileno en cualquier momento estarán dadas por:

$$n_{ix} = n_{ix}^0 - n_x - n_o = n_{ix}^0 + n_m \quad (A 3)$$

y por consiguiente el número total de moles en el sistema no cambia.

Usando las expresiones de velocidad de reacción para el para- y orto-xileno dadas en la Ref. (Bhatia et al, 1989):

$$r_D = \eta_1 (k_1 K_D P_D - k_{-1} K_M P_M) \frac{1}{1 + \sum_{A=1}^3 K_1 P_1}$$

$$r_D = \frac{\eta_1 P}{n_T} (k_1 P_D n_D - k_{-1} K_M n_M) \frac{1}{1 + \sum_{A=1}^3 K_1 P_1} \quad (A 4)$$

y, análogamente

$$r_C = \frac{\eta_2 P}{n_T} (k_2 P_O n_O - k_2 K_M n_M) \frac{1}{1 + \sum_{A=1}^3 K_1 P_1} \quad (A 5)$$

De estas dos expresiones, la variación del número de moles de para- y orto-xileno a lo largo de la cama catalítica está dada por:

$$\frac{dn_D}{dw} = - r_D \quad (A 6)$$

$$\frac{dn_O}{dw} = - r_O \quad (A 7)$$

y substituyendo (A 1) y (A 2) en (A 6) y (A 7), se obtiene:

$$\frac{dx_c}{dw} = r_c \quad (\text{A } 6')$$

$$\frac{dx_o}{dw} = r_c \quad (\text{A } 7')$$

y combinándolas en una sola expresión donde no aparezca la masa del catalizador W, se obtiene que:

$$\frac{dx_c}{dx_o} = \frac{k_1 K_F n_F - k_{-1} K_M n_M}{k_{-2} K_O n_C - k_2 K_M n_M} \quad (\text{A } 8)$$

y al substituir las expresiones para n_P , n_C y n_M dadas por (A 1), (A 2) y (A 3) se obtiene:

$$\frac{dx_P}{dx_O} = \frac{-(k_1 K_P + k_{-1} K_M)x_F - k_{-1} K_M x_C + k_1 K_P n_P - k_1 K_M n_M}{-k_2 K_M x_P - (k_{-2} K_C + k_2 K_M)x_O + k_{-2} K_O n_O - k_2 K_M n_M} \quad (\text{A } 9)$$

Esta ecuación diferencial no homogénea se puede transformar en la siguiente ecuación lineal homogénea:

$$\frac{du}{dv} = \frac{A u + B v}{D u + E v} \quad (\text{A } 10)$$

donde:

$$A = - (k_1 K_P + k_{-1} K_M) \quad (\text{A } 11.a)$$

$$B = - k_{-1} K_M \quad (\text{A } 11.b)$$

$$D = - k_2 K_M \quad (\text{A } 11.c)$$

$$E = - (k_{-2} K_O + k_2 K_M) \quad (\text{A } 11.d)$$

$$u = x_P - \alpha \quad (\text{A } 12)$$

$$v = x_O - \beta \quad (\text{A } 13)$$

y α y β son solución al sistema algebraico de ecuaciones:

$$A\alpha + B\beta + C = 0 \quad (\text{A } 14.\text{a})$$

$$D\alpha + E\beta + F = 0 \quad (\text{A } 14.\text{b})$$

donde C y F están dadas por:

$$C = k_{-1} K_P n_C - k_{-1} K_M n_E \quad (\text{A } 15.\text{a})$$

$$F = k_{-2} K_O n_O - k_{-2} K_M n_M \quad (\text{A } 15.\text{b})$$

Finalmente la ecuación diferencial lineal homogénea (A10) se puede transformar en una de variables separables definiendo:

$$w = \frac{u}{v} \quad (\text{A } 16)$$

la cual al substituirse en (A 10) genera la ecuación:

$$- \frac{dv}{v} = \frac{w + E/D}{w^2 + \frac{(E-A)}{D} w - \frac{B}{D}} dw \quad (\text{A } 17)$$

Ya que el denominador de esta última ecuación es cuadrático, las raíces del mismo dependerán de las constantes A, B, D, y E involucradas en la ecuación. Para el caso particular que se está analizando los valores de las constantes son:

$$A = -0.1169 \quad B = -0.0327 \quad C = -0.00109$$

$$D = -0.1964 \quad E = -0.0930 \quad F = -0.00090$$

$$\alpha = -0.0162 \quad \beta = 0.0245$$

Obteniéndose como solución de (A 17) la siguiente expresión:

$$\frac{d^A}{v} = \left[\frac{w - 0.4734}{w + 0.3317} \right]^{0.1476} (w - 0.4734) \quad (A 18)$$

donde d^A es una constante de integración.

Substituyendo en (A 18) todas las definiciones de las variables intermedias que permitieron la solución de la ecuación diferencial original (A 8) y tomando en cuenta que a la entrada del reactor $x_p = x_o = 0$, lo cual permite calcular el valor de d^A , se obtiene la siguiente expresión que relaciona x_p y x_o y a partir de estas se puede calcular x_m , usando (A 3).

$$0.0336 = \left[\frac{x_p - 0.4734x_o + 0.0278}{x_p + 0.3317x_o + 0.3076} \right]^{0.1476} (x_p - 0.4734x_o + 0.0278) \quad (A 19)$$

En la Tabla A.1 se presentan los datos obtenidos de la figura 3 de la Ref. (Bhatia et al, 1989), así como los obtenidos usando las ecuaciones (A 19), para obtener la composición del orto-xileno, x_o , y (A 3) para obtener la composición del meta-xileno, x_m . (La base empleada para generar los valores calculados de x_o y x_m fue usando los valores obtenidos para x_p , y de aquí la coincidencia de estos valores). En la figura A.1, se presentan graficados los mismos resultados donde se observa que la conversión calculada de meta-xileno, x_m , no presenta mínimo alguno, como reporta Bhatia.

Tabla A.1. Conversión de para-, orto- y meta-xileno, usando el modelo de Bhatia (Bhatia et al,1989) y la aproximación de la ecuación (A 19).

Altura del Reactor (m)	MODELO			EQUACION (A 19)		
	para (xp)	meta (xm)	orto (xo)	para (xp)	meta (xm)	orto (xo)
0	0	0	0	0	0	0
0.2	0.0070	-0.0150	0.0070	0.0070	-0.01525	0.00825
0.4	0.0090	-0.0210	0.0085	0.0090	-0.02013	0.01113
0.6	0.0105	-0.0225	0.0090	0.0105	-0.02389	0.01339
0.8	0.0110	-0.0200	0.0095	0.0110	-0.02515	0.01415
1.0	0.0130	-0.0120	0.0100	0.0130	-0.03029	0.01729

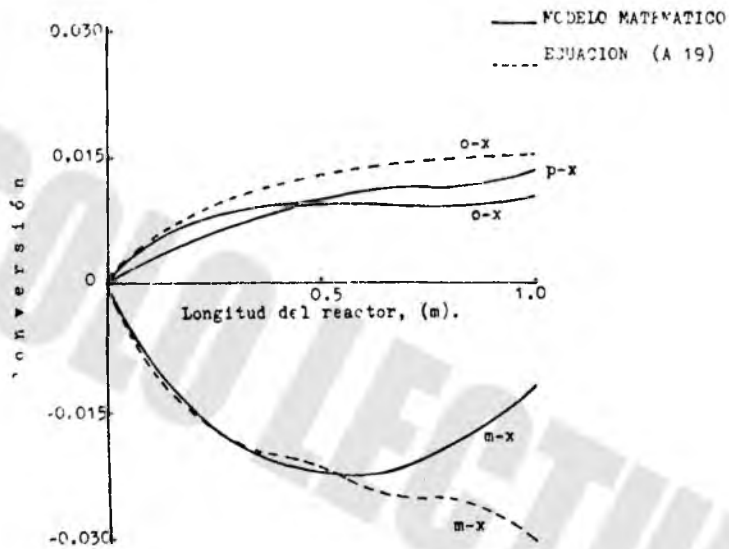


FIG. A.1. COMPARACION DE RESULTADOS DEL MODELO DE BHATIA Y LA ECUACION (A 19).

Adicionalmente a los calculos anteriores se repitio el procedimiento descrito pero usando los valores ajustados de las constantes de velocidad de reaccion, correspondientes al diseño de los reactores que se describen en el capitulo (IV). Para este caso, la ecuacion equivalente a la (A19) resulto ser:

$$0.009184 = \frac{x_p - 0.6074x_o + 0.00961}{x_p + 1.2206x_o + 0.11890} \quad (x_p - 0.4734x_o + 0.0278) \quad (A20)$$

De los resultados obtenidos en el ajuste al diseño de los reactores se obtuvieron los valores de x_p , x_o y x_m los cuales se muestran en la tabla A.2, al igual que los calculados con la ecuación (A 20).

Tabla A.2. Conversion de para-, orto- y meta-xileno, usando el modelo completo y la aproximacion de la ecuacion (A 20).

Altura del Reactor (m)	MODELO			ECUACION (A 20)		
	Conversion			Conversion		
	para (xp)	meta (xm)	orto (xo)	para (xp)	meta (xm)	orto (xo)
0	0	0	0	0	0	0
0.2	0.00652	-0.01276	0.0018	0.00652	-0.01464	0.00812
0.4	0.00821	-0.01422	0.0004	0.00821	-0.01862	0.01041
0.6	0.00867	-0.01461	-0.0001	0.00867	-0.01972	0.01104
0.8	0.00878	-0.01477	-0.0002	0.00878	-0.01998	0.01120
1.0	0.00879	-0.01487	-0.0003	0.00879	-0.02000	0.01121

Estos mismos resultados se presentan en la figura A.2 donde se observan los siguientes hechos:

- a) El modelo NO predice mínimo alguno para la conversión del meta-xileno así como tampoco lo predice la ecuación (A20)
- b) La ecuación (A20) no es capaz de reproducir el máximo que exhibe el orto-xileno obtenido con el modelo. La aparición de este máximo se justifica ya que al principio de la recirculación (entrada al reactor) el meta xileno es capaz de transformar hacia orto- y para-xileno simultáneamente hasta que alcanza el equilibrio químico con el orto-xileno (por encontrarse en mayor proporción que el para-xileno). Una vez que el orto-xileno alcanza su máxima conversión y tomando en cuenta que el meta-xileno sigue reaccionando hacia para-xileno, entonces el orto-xileno se empieza a convertir a meta-xileno y éste a para xileno, además de todas las reacciones secundarias no consideradas en la aproximación que en este apéndice se hizo.

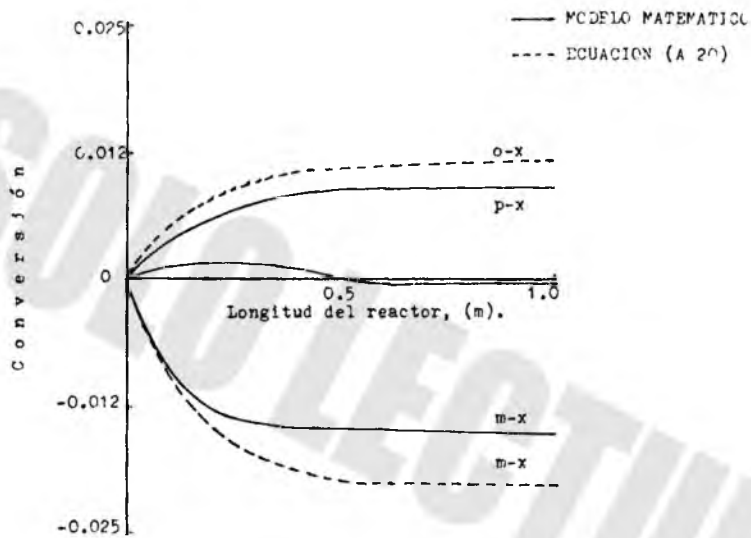


FIG. A.2. COMPARACION DE RESULTADOS DEL MODELO MATEMATICO Y LA ECUACION (A 20).

A P E N D I C E J I

ECUACIONES REPRESENTATIVAS DEL MODELO MATEMATICO

Las ecuaciones de velocidad de reaccion de los principales componentes están dadas por:

1) Isomerizacion de Xilenos

$$r_1 = r_P = \eta_1 (k_1 K_F P_P - k_{-1} K_M P_M) \frac{L}{(1 + K_P P_P + K_M P_M + K_O P_O)}$$

$$r_2 = r_O = \eta_2 (k_{-2} K_O P_O - k_2 K_M P_M) \frac{L}{(1 + K_P P_P + K_M P_M + K_O P_O)}$$

2) Hidrogenólisis

$$r_3 = \eta_3 k_3 P_{H_2} P_F$$

$$r_4 = \eta_3 k_4 P_{H_2} P_C$$

$$r_5 = \eta_3 k_5 P_{H_2} P_M$$

3) Isomerizacion del Etilbenceno

$$r_6 = \alpha \eta_4 k_6 P_{EBZ}$$

$$r_7 = \beta \eta_4 k_6 P_{EEZ}$$

$$r_8 = \gamma \eta_4 k_6 P_{EBZ}$$

$$r_9 = \eta_4 k_{6F} P_{EBZ} P_{H_2}$$

donde:

$$\alpha = 0.21$$

$$\beta = 0.32$$

$$\gamma = 0.47$$

4) Desproporción de los xilenos

$$r_{10} = \eta_5 (k_7 P_T^2 - k_{-7} P_T P_{TME})$$

$$r_{11} = \eta_5 (k_8 P_T^2 - k_{-8} P_T P_{TME})$$

$$r_{12} = \eta_5 (k_9 P_M^2 - k_{-9} P_T P_{TME})$$

$$r_{13} = \eta_5 \left(\frac{1}{2} k_{10} P_T^2 \right)$$

$$r_{14} = \eta_5 \left(\frac{1}{2} k_{10} P_T^2 \right)$$

Las ecuaciones diferenciales que representan finalmente el balance de materia son:

$$\frac{dn_{p-x}}{dz} = \frac{\pi D_c^2 \rho_b}{4} (-r_1 - r_2 + r_7 - 2r_{10} + r_{14}) \quad (*)$$

$$\frac{dn_{m-x}}{dz} = \frac{\pi D_c^2 \rho_b}{4} (r_1 + r_2 - r_5 + r_6 - 2r_9)$$

$$\frac{dn_{o-x}}{dz} = \frac{\pi D_c^2 \rho_b}{4} (-r_2 - r_4 + r_6 - 2r_{11} + r_{13})$$

$$\frac{dn_{H_2}}{dz} = \frac{\pi D_c^2 \rho_b}{4} (-r_3 - r_4 - r_5) \quad (*)$$

$$\frac{dn_T}{dz} = \frac{\pi D_c^2 \rho_b}{4} (r_3 + r_4 + r_5 + r_9 + r_{10} + r_{11} + r_{12} - 2r_{13} - 2r_{14})$$

$$\frac{dn_{C_1}}{dz} = \frac{\pi D_c^2 \rho_b}{4} (r_3 + r_4 + r_5 + r_9)$$

$$\frac{dn_{EPZ}}{dz} = \frac{\pi D^2}{4} \rho_b (-r_{10} - r_{11} - r_{12} - r_{13})$$

$$\frac{dn_{TMB}}{dz} = \frac{\pi D^2}{4} \rho_b (r_{10} + r_{11} + r_{12})$$

$$\frac{dn'_{BZ}}{dz} = \frac{\pi D^2}{4} \rho_b (r_{13} + r_{14}) \quad (*)$$

$$\frac{dn_{N6}}{dz} = \eta_5 \frac{dn'_{BZ}}{dz} P_{H_2}^3$$

$$\frac{dn'_{N8}}{dz} = \eta_6 \frac{dn'_{p-x}}{dz} P_{H_2}^3 \quad (*)$$

$$\frac{dn_{BZ}}{dz} = \frac{dn'_{BZ}}{dz} - \frac{dn_{N6}}{dz}$$

$$\frac{dn_{p-x}}{dz} = \frac{dn'_{p-x}}{dz} - \frac{dn'_{N8}}{dz}$$

$$\frac{dn''_{H_2}}{dz} = \frac{dn'_{H_2}}{dz} - 3 \frac{dn_{N6}}{dz} - 3 \frac{dn'_{N8}}{dz} \quad *$$

$$\frac{dn_{C_2H_6}}{dz} = \eta_7 \frac{1}{2} \frac{dn'_{N8}}{dz} P_{H_2}$$

$$\frac{dn_{C_3H_8}}{dz} = \eta_8 \frac{1}{2} \frac{dn'_{N8}}{dz} P_{H_2}$$

$$\frac{dn_{1-C_4H_{10}}}{dz} = \eta_9 \frac{1}{4} \frac{dn'_{N8}}{dz} P_{H_2}$$

$$\frac{dn_{n-C_4H_{10}}}{dz} = \eta_{10} \frac{1}{2} \frac{dn'_{N8}}{dz} P_{H_2}$$

$$\frac{dn_{1-C_5H_{12}}}{dz} = \eta \left(\frac{3}{10} \frac{dn'_{NB}}{dz} \right) P_{r_2}$$

$$\frac{dn_{n-C_5H_{12}}}{dz} = \eta \left(\frac{1}{5} \frac{dn'_{NB}}{dz} \right) P_{r_2}$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{NB}}{dz} = \frac{dn'_{NB}}{dz} - & \left(\frac{dn_{C_2H_6}}{dz} + \frac{dn_{C_3H_8}}{dz} + \frac{dn_{1-C_4H_{10}}}{dz} + \frac{dn_{n-C_4H_{10}}}{dz} \right. \\ & \left. + \frac{dn_{1-C_5H_{12}}}{dz} + \frac{dn_{n-C_5H_{12}}}{dz} \right) \end{aligned}$$

$$\frac{dn_{H_2}}{dz} = \frac{dn'_{H_2}}{dz} - \frac{9}{4} \frac{dn'_{NB}}{dz}$$

La ecuación que representa el balance de energía es:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\pi D^2 \rho_b}{4} \sum_{i=1}^{n_{reac}} (-\Delta H_r) r_i / (F \cdot C_p)$$

(*) Las ecuaciones diferenciales que del lado izquierdo tienen el superíndice (') y (') son, ecuaciones auxiliares, las ecuaciones finales no tienen índice alguno. Los valores finales de las constantes de velocidad de reacción se encuentran en la tabla 5.1.