



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

**EFECTO DE LA TRANSFERENCIA DE
MASA EN EL PROCESO DE
SEPARACION-REACCION PARA LA
HDS PROFUNDA DEL DIESEL**

PRESENTA:

I.Q. RICARDO MORALES RODRIGUEZ

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS
(INGENIERIA QUIMICA)**

ASESORES:

DR. RICARDO LOBO OEHMICHEN

DR. EDUARDO SALVADOR PEREZ CISNEROS

10 DE FEBRERO DE 2006



AGRADECIMIENTOS

Antes de todo quiero agradecer a Dios por prestarme vida para lograr uno de los varios objetivos que tengo en mi vida.

A mis padres Vicente Morales Valdivieso y Adela Rodríguez Domínguez por el apoyo incondicional por parte de ellos en los momentos adversos.

A mis asesores de este trabajo, el Dr. Eduardo Pérez Cisneros y el Dr. Ricardo Lobo Oehmichen por guiarme en el desarrollo de esta tesis. También agradezco a mis revisores: Dr. Rafael Maya Yescas y al Dr. Felipe López Isunza por sus comentarios sobre este trabajo. Al Dr. Rafiqul Gani por permitirme llevar a cabo una estancia estudiantil en el periodo de junio-julio del 2005 en la Technical University of Denmark (Lyngby, Denmark).

A mis Amigos Luís Antonio Blas Feria, Ana Laura Corzo González, Helen Lugo Méndez, Natividad González Acevedo, Alberto Octavio Vergara Fernández y finalmente a Jazmín Gabriela Reyes Ocampo a la cual doy gracias profundamente por aguantarme en la última etapa de este proyecto, gracias “Jazcita”.

A todos mis amigos y compañeros de la universidad: Merlín, Leo, Ivancito, Salvador, Víctor, Hugo Edson, Nei, Omar, Juanito, Cesar, Julio y muchos mas.....si pongo la lista completa llenaría varias hojas...!!.

Dedico especialmente este trabajo a mi abuela Felicitas Valdivieso Rojas y a mi abuelo Ricardo Morales de Jesús (Q.E.P.D.)..... como diría usted muy acertadamente al termino de este trabajo “¡ Ni hablar de peluquín !”.

A CONACYT por la beca otorgada para el desarrollo de la maestría en ciencias.

Gracias a todos por creer en mi y ser pacientes con mi persona.



RESUMEN

En el presente trabajo se desarrollaron los modelos matemáticos de equilibrio y de no-equilibrio para la hidrosulfuración (HDS) profunda del diesel a través de una etapa de separación reactiva.

En la implementación del modelo de no-equilibrio se hace uso de las ecuaciones de Maxwell-Stefan para el cálculo de las velocidades de transferencia de masa.

Se desarrolló una herramienta computacional con el fin de simular la etapa reactiva utilizando ambos modelos y se llevó a cabo un análisis de los efectos por transferencia de masa para el proceso de HDS profunda del diesel. En este trabajo se desprecian los efectos por transferencia de calor en la interfase.

El análisis de resultados se realizó considerando los efectos de las siguientes variables:

- Carga de catalizador
- Presión de operación de la etapa
- Diámetro de la etapa
- La altura de empaque.





INDICE

| | |
|---|----|
| INDICE..... | 1 |
| NOTACION | 3 |
| LISTA DE FIGURAS | 8 |
| LISTA DE TABLAS | 11 |
| | |
| CAPITULO 1 | 13 |
| INTRODUCCION..... | 13 |
| 1.1 ASPECTOS IMPORTANTES DEL DIESEL..... | 13 |
| 1.2 EL DIESEL Y SUS COMPONENTES..... | 15 |
| 1.3 LA HIDRODESULFURACION DEL DIESEL | 18 |
| 1.3.1 QUIMICA DE LA HIDRODESULFURACION | 18 |
| 1.3.2 EL PROCESO DEL HIDROTRATAMIENTO..... | 21 |
| 1.3.3 NUEVAS TECNOLOGIAS EN LA HIDRODESULFURACION PROFUNDA DEL DIESEL..... | 22 |
| 1.4 DESTILACION REACTIVA | 25 |
| 1.4.1 MODELO DE EQUILIBRIO..... | 28 |
| 1.4.2 MODELO DE NO-EQUILIBRIO..... | 28 |
| 1.4.3 DESTILACION REACTIVA EN LA HIDRODESULFURACION DEL DIESEL | 31 |
| 1.5 MOTIVACION Y OBJETIVO DEL TRABAJO..... | 35 |
| | |
| CAPITULO 2 | 37 |
| MODELO DE NO-EQUILIBRIO..... | 37 |
| 2.1 APROXIMACION FICKIANA..... | 38 |
| 2.1.1 LA LEY DE FICK GENERALIZADA | 39 |
| 2.2 APROXIMACIÓN DE MAXWELL-STEFAN..... | 42 |
| 2.2.1 ECUACIONES DE MAXWELL-STEFAN PARA UN SISTEMA BINARIO | 42 |
| 2.2.2 ECUACIONES DE MAXWELL-STEFAN PARA UN SISTEMA MULTICOMPONENTE | 44 |
| 2.2.3 COMPARACION DE LAS ECUACIONES DE MAXWELL-STEFAN Y DE FICK..... | 49 |
| 2.3 TRANSFERENCIA DE MASA INTERFACIAL | 51 |
| 2.3.1 MODELO DE LA PELICULA | 51 |
| 2.3.2 DEFINICION DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA..... | 52 |
| 2.3.3 ECUACIONES PARA SISTEMAS MULTICOMPONENTE UTILIZANDO EL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA | 54 |
| 2.3.4 EL PROBLEMA DEL <i>BOOTSTRAP</i> | 55 |
| 2.3.5 REPRESENTACION MATRICIAL DE LAS ECUACIONES DE FLUX MOLAR EN LA INTERFASE USANDO LA RELACIONES DEL <i>BOOTSTRAP</i> | 61 |
| | |
| CAPITULO 3 | 63 |
| PROPIEDADES TERMODINAMICAS Y DE TRANSPORTE | 63 |
| 3.1 EQUILIBRIO DE FASES Y PROPIEDADES TERMODINAMICAS | 64 |



| | |
|--|-----|
| 3.1.1 EQUILIBRIO DE FASES | 64 |
| 3.1.2 PROPIEDADES TERMODINAMICAS | 72 |
| 3.2 PROPIEDADES DE TRANSPORTE PARA EL MODELO DE NO-EQUILIBRIO ... | 73 |
| 3.2.1 COEFICIENTES DE DIFUSION | 73 |
| 3.2.2 TENSION SUPERFICIAL..... | 76 |
| 3.2.3 VISCOSIDAD DE LIQUIDOS PUROS..... | 77 |
| 3.2.4 COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA | 77 |
| 3.2.5 VISCOSIDAD DE MEZCLA EN LA FASE VAPOR | 80 |
| 3.2.6 VISCOSIDAD DE MEZCLA EN LA FASE LIQUIDA | 83 |
| 3.2.7 ENTALPIAS DE EVAPORIZACION..... | 84 |
| | |
| CAPITULO 4 | 87 |
| FLASH REACTIVO | 87 |
| 4.1 FLASH REACTIVO A TRAVES DEL MODELO DE EQUILIBRIO..... | 89 |
| 4.1.1 ANALISIS DE VARIABLES | 89 |
| 4.1.2 METODOLOGIA PARA LA SOLUCION DE UN FLASH REACTIVO EN EQUILIBRIO | 91 |
| 4.2 FLASH REACTIVO A TRAVES DEL MODELO DE NO-EQUILIBRIO..... | 96 |
| 4.2.1 ANALISIS DE VARIABLES PARA UN FLASH REACTIVO EN NO- EQUILIBRIO | 96 |
| 4.2.2 METODOLOGIA PARA LA SOLUCION DE UN FLASH REACTIVO EN NO- EQUILIBRIO | 99 |
| | |
| CAPITULO 5 | 103 |
| CASO DE ESTUDIO | 103 |
| 5.1 CINETICA DE LA HDS DEL DIBENZOTIOFENO | 103 |
| 5.2 ECUACION DE VELOCIDAD MODIFICADA | 106 |
| | |
| CAPITULO 6 | 109 |
| ANALISIS DE RESULTADOS..... | 109 |
| 6.1 EFECTO DE LA CARGA DE CATALIZADOR..... | 109 |
| 6.2 EFECTO DE LA PRESION DE OPERACION | 113 |
| 6.3 EFECTO DEL DIAMETRO DE LA ETAPA..... | 117 |
| 6.4 EFECTO DE LA ALTURA DE EMPAQUE | 120 |
| | |
| CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO | 125 |
| | |
| BIBLIOGRAFIA | 129 |

NOTACION

| | |
|--------------------------|--|
| a_j | Área total interfacial vapor-líquido, m^2 |
| $B_{i,j}$ | Componentes de la matriz $[B]$ |
| C_{Ai} | Composición del componente A en la interfase |
| C_{As} | Composición del componente A en el seno del fluido |
| c_i | Concentración del componente i |
| c_i | Concentración molar de la mezcla, $mol\ m^{-3}$ |
| dA_j | Área interfacial a través de la cual pasa el flux, m^2 |
| $D_{i,j}$ | Coefficiente de difusión de Fick |
| $\mathcal{D}_{i,j}$ | Coefficiente de difusión de Maxwell-Stefan |
| \mathcal{D}_{AB}° | Coefficiente de difusión de Maxwell-Stefan a dilución infinita |
| \mathbf{d}_i | Fuerza motriz de difusión de la especie i |
| E | Flux de energía |
| E_j | Velocidad de transferencia de calor en la interfase |
| E_i^{MV} | Eficiencia de etapa de Murphree |
| F | Velocidad de flujo de la alimentación, $mol\ s^{-1}$ |
| \hat{f}_i | Fugacidad del componente i |
| G | Energía libre de Gibbs |
| G° | Energía libre de Gibbs standard |
| \bar{H}_i | Entalpía molar parcial del componente i |
| $H_{Empaque}$ | Altura del empaque dentro de la etapa, m |
| H | Entalpía molar, $J\ mol^{-1}$ |
| h_i | Entalpía molar del componente i |
| \mathbf{J}_i | Flux molar de difusión |
| K | Constante de equilibrio |
| $K_{i,\sigma}$ | Constante de adsorción del componente i en la reacción de hidrogenólisis |



| | |
|---------------------|--|
| $K_{i,\tau}$ | Constante de adsorción del componente i en la reacción de hidrogenación |
| $k_{i,\sigma}$ | Constante de reacción aparente del componente i en la reacción de hidrogenólisis |
| $k_{i,\sigma}$ | Constante de reacción aparente del componente i en la reacción de hidrogenólisis |
| $k_{i,l}$ | Coefficiente de transferencia de masa del componente i en la interfase |
| L | Velocidad de flujo de líquido, mol s ⁻¹ |
| L_M | Velocidad de flujo molar, mol s ⁻¹ |
| M | Masa molecular gr mol ⁻¹ |
| $N_{i,j}$ | Flux molar de del componente i , mol s ⁻¹ m ⁻² |
| $\mathcal{N}_{i,j}$ | Velocidad de transferencia de masa, mol s ⁻¹ |
| n | Moles del componente |
| nc | Número de componentes |
| nr | Número de reacciones |
| P | Presión, Pa |
| p_i | Presión del componente i en la mezcla |
| Q | Flujo de calor, J s ⁻¹ |
| R | Constante de los gases, J mol ⁻¹ K ⁻¹ |
| $r_{i,\sigma}$ | Velocidad de reacción del componente i en la reacción de hidrogenólisis, mol m ⁻³ s ⁻¹ |
| $r_{i,\tau}$ | Velocidad de reacción del componente i en la reacción de hidrogenólisis, mol m ⁻³ s ⁻¹ |
| S | Entropía |
| T | Temperatura, K |
| T_b | Temperatura normal de ebullición, K |
| T_{b_r} | Temperatura normal de ebullición reducida |
| T_c | Temperatura crítica, K |
| T_r | Temperatura reducida, K |
| U | Energía interna |



| | |
|-----------------|--|
| u | Velocidad promedio de la mezcla $m\ s^{-1}$ |
| u_i | Velocidad de difusión del componente i |
| V | Velocidad de flujo de vapor, $mol\ s^{-1}$ |
| \bar{V} | Volumen molar al punto normal de ebullición en $cm^3\ mol^{-1}$ |
| V_c | Volumen crítico, cm^3/mol |
| \underline{V} | Volumen molar de la mezcla líquida |
| \mathcal{V} | Volumen, m^3 |
| v | Coefficiente estequiométrico: (-) reactivo y (+) productos |
| y | Fracción mol en la fase de vapor |
| x | Fracción mol en la fase líquida |
| w | Fracción molar del componente i en la fase correspondiente |
| z | Fracción mol tanto en la fase líquida como en la de vapor en la alimentación |
| Z | Factor de compresibilidad |

Letras Griegas

| | |
|---------------------|---|
| $\beta_{i,j}$ | Componentes de la matriz <i>Bootstrap</i> |
| $\Delta H_{vap,i}$ | Calor latente de vaporización del componente i |
| Δx | Diferencia de concentración |
| $\delta_{i,j}$ | Delta de Kronecker |
| $\delta_{pelicula}$ | Espesor de la película estancada según el modelo de la película |
| γ_i | Coefficiente de actividad del componente i en la mezcla |
| $\hat{\phi}_i$ | Coefficiente de fugacidad del componente i en la mezcla |
| σ | Tensión superficial en $dina/cm = g/s^2 = 10^{-3}\ N/m^2$ |
| ρ_L | Densidad molar en fase líquida |
| ζ_i | Relación específica entre fluxes |
| η | Coordenada de la longitud en la película, adimensional |



| | |
|----------------|--|
| V_i | Factor de determinancia |
| π | Fase de la mezcla o componente puro (líquido o vapor) |
| $\Gamma_{i,j}$ | Factor de corrección termodinámico |
| μ_i | Potencial químico del componente (i) |
| $\mu_{L,i}$ | Viscosidad del líquido del componente i (cP) |
| μ_m | Momento dipolar de la mezcla |
| μ_m | Viscosidad de la mezcla en la fase líquida |
| κ | Coefficiente de transferencia de masa de M-S en el par $i - k$ |
| ϖ | Volúmenes atómicos de difusión cm^3 |
| ω | Factor acentrico |

Subíndices

| | |
|---------------|--|
| c | Condiciones críticas |
| ε | Volumen de reacción, m^3 |
| i | Índice del componente |
| I | Interfase |
| m | Índice de la reacción |
| m | Referido a la mezcla |
| η | Coordenada adimensional en la película donde se lleva a cabo la difusión |

Superíndices

| | |
|-----|-----------------------------|
| F | Referido a la alimentación |
| I | Referido a la interfase |
| L | Referido a la fase líquida |
| V | Referido a la fase de vapor |



Lista de abreviaturas

| | |
|--------------------------------------|---|
| AcOH | Ácido acético |
| BF | Bifenilo |
| BT | Benzotiofeno |
| 4-MDBT | 4-Metildibenzotiofeno |
| 4, 6-DMDBT | 4,6-Dimetildibenzotiofeno |
| CHB | Ciclohexilbenceno |
| Co | Cobalto |
| Co-Mo/Al ₂ O ₃ | Catalizador de Cobalto-Molibdeno soportado en Alumina |
| Ni-Mo/Al ₂ O ₃ | Catalizador de Niquel-Molibdeno soportado en Alumina |
| DBT | Dibenzotiofeno |
| DR | Destilación reactiva |
| EQ | Modelo de etapa de equilibrio |
| EU | Estados Unidos de América |
| HC | Hidrocarburo |
| HD-De S | Hidrocarburo desulfurado |
| HDS | Hidrodeshulfuración |
| H ₂ O | Agua |
| H ₂ | Hidrógeno |
| H ₂ S | Sulfuro de hidrógeno |
| MeOAc | Acetato de metilo |
| MeOH | Metanol |
| Mo | Molibdeno |
| MS | Maxwell-Stefan |
| MTBE | Metil terbutil eter |
| NEQ | Modelos de etapa en No-equilibrio |
| PNE | Punto normal de ebullición |
| UE | Unión Europea |

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Consumo en millones de toneladas de gasolina y diesel al año en el continente Europeo (Farshid, D. y col., 1999).

Figura 1.2. Especificaciones del contenido de azufre en el diesel.

Figura 1.3. Distribución típica del número de carbonos en el diesel (Chevron Inc.).

Figura 1.4. Mecanismo de reacción de la HDS del DBT (Broderick y Gates, 1981).

Figura 1.5. Mecanismo de reacción de la HDS del 4-MDBT (Vanrysselberghe y col., 1998).

Figura 1.6. Mecanismo de reacción de la HDS del 4,6-DMDBT (Vanrysselberghe y col., 1998).

Figura 1.7. Cromatograma de una muestra de diesel comercial (Song y Ma, 2003)

Figura 1.8. Proceso típico de Hidrodesulfuración (Kabe y col., 1999).

Figura 1.9. Esquemas del proceso de la reacción de esterificación $MeOH + AcOH \rightleftharpoons MeOAc + H_2O$. A) Proceso convencional el cual consiste de un reactor seguido de 9 columnas de destilación. B) Configuración de destilación reactiva, la sección reactiva está marcada con líneas grises (Taylor y Krishna, 2000).

Figura 1.10. Representación esquemática de la transferencia de masa de la especie i de la fase y a la fase x

Figura 1.11. Representación esquemática de los tres modos de operación de los reactores para la HDS: A) Corriente en paralelo, B) Semi-contracorriente y C) Contra corriente. Las líneas sólidas y punteadas representan los flujos de líquido y gas, respectivamente. La operación a contracorriente aplica para los casos 3 y 4 (Van Hasselt y col., 1999).

Figura 1.12. Hidrodesulfuración del gasoil llevado a cabo en: A) un reactor de lecho con corriente en paralelo; B) Reactor en operación a contracorriente acoplado con una zona de agotamiento *in-situ* (Ojeda-Nava y Krishna, 2004).

Figura 2.1. Representación del modelo de la película para un sistema líquido (Lobo-Oehmichen, 1997)

Figura 4.1. a) Ilustración del flash reactivo; b) Estructura de los empaques catalíticos en forma de sandwiches. i) Catalizador compactado entre dos hojas de láminas

corrugadas. ii) Las dos láminas son unidas. iii) Los elementos en forma de sandwich son arreglados en forma cilíndrica (Taylor y Krishna, 2000).

Figura 4.2. Flash reactivo con dos alimentaciones en equilibrio de fases.

Figura 4.3. Diagrama de flujo para la solución de flash reactivo a través del modelo de equilibrio de fases

Figura 4.4. Flash reactivo con dos alimentaciones en no-equilibrio.

Figura 4.5. Diagrama de flujo para la solución de flash reactivo a través del modelo de no-equilibrio

Figura 5.1. Mecanismo de reacción del DBT (Broderick y Gates, 1981).

Figura 6.1. Composiciones en fase líquida para una carga de catalizador de 2000 kg.

Figura 6.2. Composiciones en fase líquida para una carga de catalizador de 5000 kg.

Figura 6.3. Composiciones en fase líquida para una carga de catalizador de 10,000 kg.

Figura 6.4. Composición del dibenzotiofeno en la fase líquida para diferentes cargas de catalizador.

Figura 6.5. Composición en la fase líquida para una presión de 20 bar.

Figura 6.6. Composición en la fase líquida para una presión de 80 bar.

Figura 6.7. Fracción mol del sulfuro de hidrógeno en la fase líquida a diferentes presiones.

Figura 6.8. Composición en la fase líquida en función de la presión a una temperatura de 608 K

Figura 6.9. Composición en la fase líquida con un diámetro de etapa de 1m.

Figura 6.10. Composición en la fase líquida con un diámetro de etapa de 2m.

Figura 6.11. Composición en la fase líquida con un diámetro de etapa de 8m.

Figura 6.12. Composición del bifenilo en la fase líquida a diferentes diámetros de etapa.

Figura 6.13. Composición en la fase líquida con una altura de empaque de 5 m.

Figura 6.14. Composición en la fase líquida con una altura de empaque de 20 m.

Figura 6.15. Composición en la fase líquida con una altura de empaque de 30 m.



Figura 6.16. Composición del bifenilo en la fase líquida a diferentes alturas de empaque.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Condiciones de operación y su efecto.

Tabla 1.2. Características de los nuevos procesos propuestos para la hidrosulfuración profunda del diesel.

Tabla 3.1. Propiedades termodinámicas.

Tabla 3.2. Factores de interacción binaria para la ecuación de Peng-Robinson.

Tabla 3.3. Coeficientes para la correlación de viscosidad de componentes puros en la fase líquida.

Tabla 4.1. Sistema de ecuaciones para la solución de un flash reactivo en equilibrio de fases.

Tabla 4.2. Sistema de ecuaciones para un flash reactivo isotérmico en no-equilibrio.



CAPITULO 1

INTRODUCCION

En este capítulo se presenta el de la importancia del diesel y la hidrodesulfuración de este a partir del año 2000 a la fecha. Se muestra una revisión bibliográfica de los trabajos más importantes que se han publicado acerca de la hidrodesulfuración del diesel, así como las nuevas tecnologías para llevar a cabo ésta.

1.1 ASPECTOS IMPORTANTES DEL DIESEL

La producción del diesel en el mundo se encuentra en pleno auge. En los últimos años el tratamiento del diesel ha ganado mucha atención debido a la alta eficiencia que presenta con respecto a la gasolina (ver Figura 1.1), y a las nuevas legislaciones ambientales que se han presentado en todo el mundo.

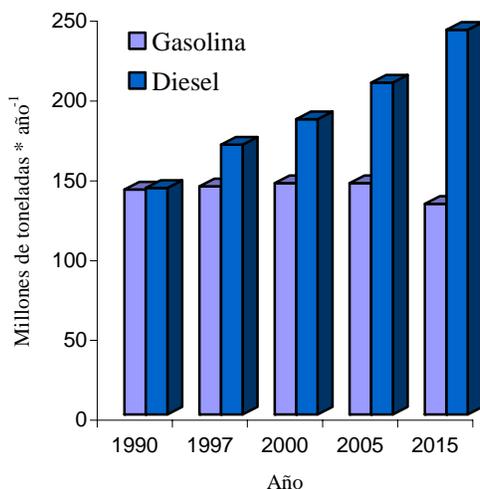


Figura 1.1. Consumo en millones de toneladas de gasolina y diesel al año en el continente Europeo (Farshid, D. y col., 1999).

Las legislaciones ambientales en referencia a los límites máximos permisibles de determinados compuestos son cada vez más rígidas, especialmente en el contenido de azufre del diesel. En este sentido la Unión Europea (UE) acordó reducir el contenido máximo de azufre en el diesel a 350 ppm en el año 2000 y a 50 ppm a partir del año 2005. Las presentes regulaciones en la UE y Estados Unidos de América (EU) en los niveles máximos permisibles de compuestos indeseables en combustibles de transportes han disparado una intensa búsqueda de nuevos sistemas catalíticos y tecnologías de reactores, como lo dicen Song y Ma (2003). El cumplimiento de esta legislación representa un verdadero cambio en la industria de la refinación (Ojeda-Nava y Krishna, 2004); incluso la Comunidad Europea ha llegado a considerar que todo el diesel ultra limpio debe de caer de 50 a 10 ppm de azufre en el año 2008 y se ha llegado a especular el tener un diesel 100% ultra limpio para el año 2010.

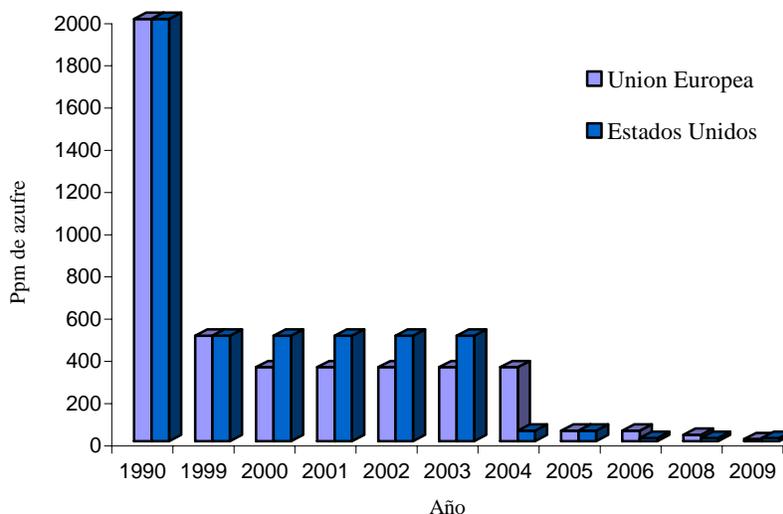


Figura 1.2. Especificaciones del contenido de azufre en el diesel.

En México existe una gran preocupación por el cumplimiento de las especificaciones actuales y futuras del diesel. Las instituciones de investigación científica han creado y apoyado proyectos orientados al mejoramiento de la calidad en los combustibles, con miras a incrementar la competitividad del combustible mexicano en el mercado internacional. La búsqueda de la reducción de azufre en el diesel, además de ser un requerimiento, en el futuro será una necesidad, ya que la tendencia global es la de procesar crudos más pesados, lo que implica un incremento en la concentración y complejidad de los compuestos azufrados en la carga.

1.2 EL DIESEL Y SUS COMPONENTES

El diesel es uno de los derivados del petróleo, compuesto de una mezcla compleja de hidrocarburos, principalmente parafinas y aromáticos, con un contenido de olefinas que alcanzan solamente a un pequeño porcentaje por volumen. Cada clase es una familia de moléculas individuales de hidrocarburos que comparten características estructurales comunes, pero difieren en tamaño (número carbonos) y geometría. Las clases también difieren en la relación de átomos de hidrógeno a átomos de carbono y en la manera en la

cual están enlazados los átomos de carbono con los otros átomos presentes en la molécula. Los compuestos principales presentes en el diesel tienen un número de 10 a 22 átomos de carbono. En la Figura 1.3 se muestra la distribución típica de los componentes presentes en el diesel de acuerdo al número de átomos de carbono.

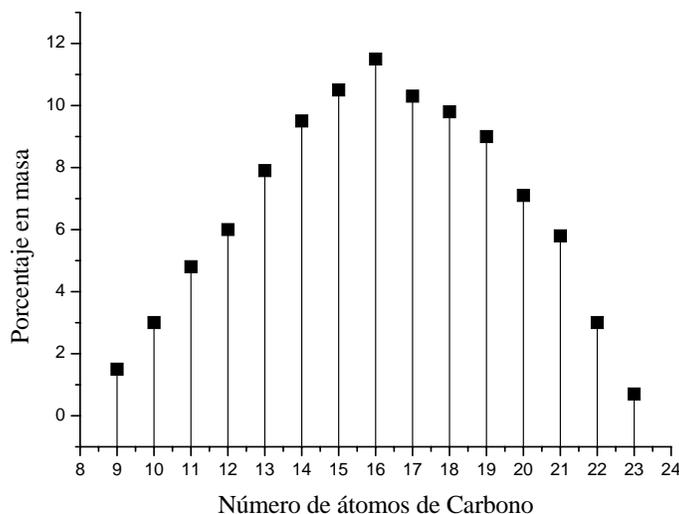


Figura 1.3. Distribución típica del número de carbonos en el diesel (Chevron Inc.).

En el diesel están presentes los compuestos parafínicos que tienen la fórmula general C_nH_{2n+2} , donde n es el número de átomos de carbono en la molécula. Hay dos subclases de parafinas: las n-parafinas y las iso-parafinas. Las n-parafinas tienen átomos de carbono unidos para formar una cadena lineal. Las iso-parafinas tienen una estructura de carbonos similares, pero pueden presentar una o más ramificaciones de carbono en la estructura principal.

Otra clase de compuestos presentes en el diesel son los naftenos que tienen sus átomos de carbono arreglados en forma de anillos. Los naftenos del diesel tienen anillos de cinco o seis carbonos. Algunas veces dos o más anillos están unidos por átomos de carbono de anillos adyacentes. Los naftenos con un anillo tienen la fórmula general C_nH_{2n} .



Las olefinas son similares a la parafinas, pero tienen menor número de átomos de hidrógeno y tienen al menos una doble ligadura entre un par de átomos de carbono. Como el caso de las parafinas, las olefinas con 4 o más átomos de carbono pueden tener isómeros estructurales. Las olefinas con una doble ligadura tienen la siguiente fórmula general C_nH_{2n} .

Los compuestos aromáticos, tienen los átomos de carbono arreglados en forma de anillo unidos por enlaces aromáticos. Los anillos de los hidrocarburos aromáticos contienen 6 átomos de carbono. El benceno es uno de los compuestos aromáticos más simples.

El diesel también contiene compuestos heteroatómicos. Mientras que los elementos predominantes en el crudo son carbono e hidrógeno, también están presentes en pequeñas cantidades compuestos que contienen átomos de azufre, nitrógeno y oxígeno. Algunos ejemplos típicos de heterocompuestos encontrados en el diesel son los tiofenos y los carbazoles. Los tiofenos son compuestos que contienen azufre en su estructura molecular, mientras que los carbazoles son compuestos que contienen nitrógeno. Cabe mencionar que el azufre es uno de los heteroátomos más abundantes en el diesel.

El diesel es un corte del petróleo, caracterizado por su punto de ebullición. Antes de hidrodesulfurarse, consiste principalmente de gasóleo primario ligero. La principal razón del hidrotratamiento es la eliminación de los componentes azufrados en la corriente líquida (diesel), además de reducir el envenenamiento de los catalizadores, evitar la generación de óxidos de azufre en la regeneración y en la combustión, y la depositación metálica.

1.3 LA HIDRODESULFURACION DEL DIESEL

1.3.1 QUIMICA DE LA HIDRODESULFURACION

La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso de hidrogenación catalítica en el cual se remueve el azufre contenido en heterocompuestos. La cinética de la hidrodesulfuración se emula estudiando compuestos que son representativos del diesel, como el benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados alquilados en particular el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT.

En base a diversas investigaciones que se han desarrollado alrededor del proceso de la HDS del diesel, de manera general ha sido establecido que la HDS de los compuestos más refractarios presentes en el diesel (DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT) procede a través de dos rutas de reacción (Broderick y Gates, 1981; Houalla y col., 1978): la primera ruta denominada desulfuración directa o hidrogenólisis, la cual consiste en la extracción directa del átomo de azufre de la molécula sulfurada; y la segunda, conocida como hidrogenación, la cual pasa por una previa hidrogenación de uno de los anillos aromáticos con el ulterior retiro del átomo de azufre (Ver Figura 1.4). La cinética de los tiofenos se describe utilizando la ecuación de velocidad tipo Langmuir-Hinshelwood. La ecuación de velocidad indica tanto la inhibición de los tiofenos por su propia HDS y la inhibición que produce el sulfuro de hidrógeno (H_2S). El sulfuro de hidrógeno es un fuerte inhibidor de la hidrogenólisis, aunque no en muchos casos de la hidrogenación. Además, hay una diferencia entre la velocidad de reacción de la hidrogenólisis de los tiofenos y la que se da en la hidrogenación, lo cual puede indicar que existen dos mecanismos de reacción diferentes.

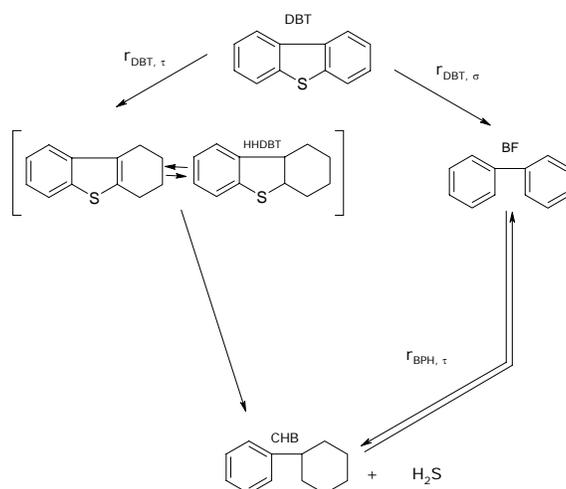


Figura 1.4. Mecanismo de reacción de la HDS del DBT (Broderick y Gates, 1981; Houalla y col., 1978).

Es bien sabido que los grupos alquilo afectan la reactividad del DBT. Los sustituyentes metilos en las posiciones 2 y 8 del DBT cambia la reactividad y los grupos metilos en las posiciones 3 y 7 también tienen un pequeño efecto en la reactividad. En contraste, sustituyentes metilo en las posiciones 4 y 6 reducen la reactividad en un orden de magnitud (Song y Ma, 2003).

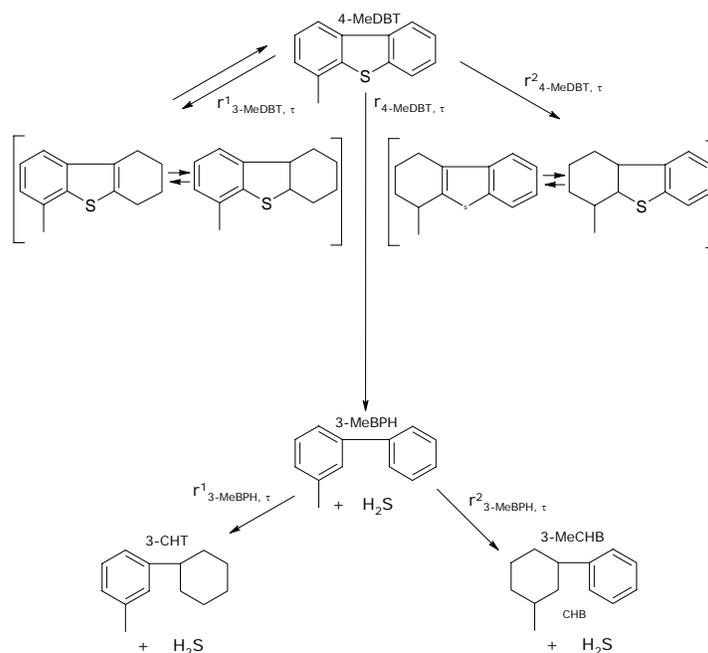


Figura 1.5. Mecanismo de reacción de la HDS del 4-MDBT (Vanrysselberghe y col., 1998).

Para explicar la dificultad para desulfurar tiofenos tales como el 4-Metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Kabe y col. (1993) hicieron investigaciones de la HDS del DBT, 4-MDBT (ver Figura 1.5) y 4,6-DMDBT (ver Figura 1.6) en el intervalo de 190°C a 340°C utilizando como catalizadores Co-Mo/Al₂O₃ y Ni-Mo/Al₂O₃. La conversión total de los dibenzotiofenos y la conversión de estos en bifenilos (BF) decrece en el siguiente orden DBT>4-MDBT>4,6-DMDBT.

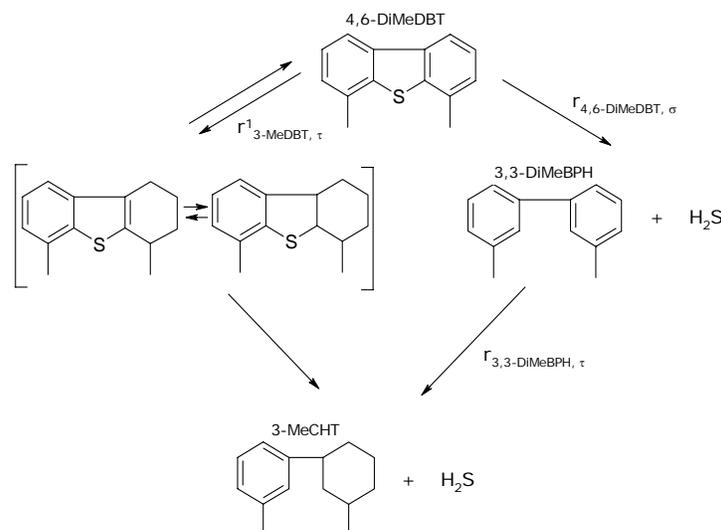


Figura 1.6. Mecanismo de reacción de la HDS del 4,6-DMDBT (Vanrysselberghe y col., 1998).

Durante todo el periodo de investigación de la HDS del diesel, se han publicado diversos estudios de este sistema reactivo. Song y Ma (2003) en una revisión importante de artículos muestran un cromatograma (Figura 1.7) en el cual se puede observar que los principales componentes sulfurados presentes en el diesel son los mencionados anteriormente.

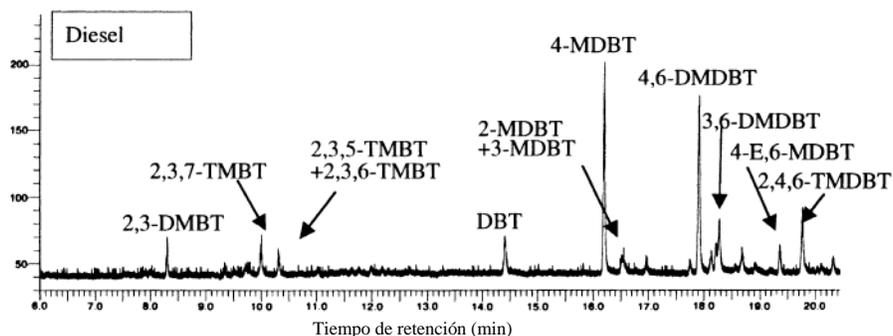


Figura 1.7. Cromatograma de una muestra de diesel comercial (Song y Ma, 2003)

1.3.2 EL PROCESO DEL HIDROTRATAMIENTO

El hidroprocesamiento incluye el hidrotratamiento y el hidrocrackeo. Hidrotratamiento es un término que engloba a las reacciones de hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación e hidrogenación. Todas las reacciones incluidas en el hidroprocesamiento son exotérmicas, por lo que se debe controlar la temperatura en el reactor, especialmente en el lecho del catalizador. Aunque la constante de equilibrio decrece a altas temperaturas, la remoción de los heteroátomos es favorable bajo condiciones prácticas de operación.

En la Figura 1.8 se muestra un proceso típico de hidrodesulfuración. La mezcla de alimentación, el gas reciclado y el hidrógeno alimentado son comprimidos hasta la presión deseada, y se alimentan a un horno en el cual se calienta la mezcla hasta la temperatura de reacción y se introduce al reactor catalítico de lecho fijo. El efluente del reactor pasa a través de un intercambiador de calor para precalentar la corriente de alimentación. Después del enfriamiento, los productos de reacción son separados en las fases de líquido y gas a través de un separador flash de alta presión, y posteriormente en otro de baja presión. El producto líquido se separa por destilación fraccionada. El gas rico en hidrógeno se lava para remover el H_2S que contiene y posteriormente se recicla al reactor.

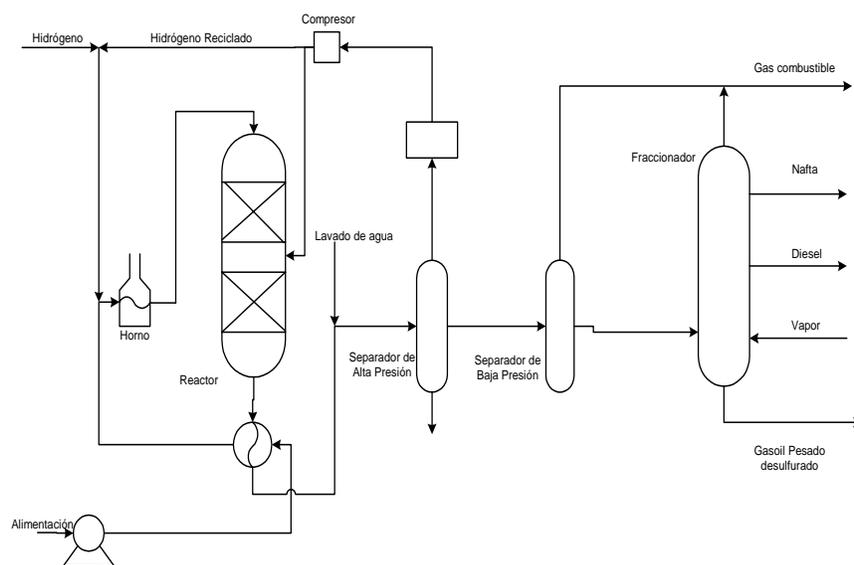


Figura 1.8. Proceso típico de hidrodesulfuración (Kabe y col., 1999).



En la catálisis del hidrotratamiento, los componentes metálicos con actividad en las reacciones de hidrotratamiento tales como la HDS o de la deshidrogenación, se depositan en un soporte de un óxido inorgánico de alta porosidad. Generalmente, se utilizan cobalto y molibdeno y la alumina juega el papel del soporte. En la catálisis práctica, del 3-5% en peso de CoO y del 12-20% en peso de MoO₃ se soportan en alumina. Algunas veces el níquel y el tungsteno son utilizados en lugar o adicionalmente con Co y Mo, respectivamente. La molibdena-alumina y el tungsteno-alumina son catalizadores básicos y el cobalto y níquel los promotores.

Los catalizadores de hidrotratamiento se presulfuran con el propósito de obtener la fase activa. La presulfuración del catalizador es el paso inicial del proceso de hidrotratamiento y se lleva a cabo con H₂S. La presulfuración se realiza haciendo pasar una corriente de hidrógeno con H₂S a través del reactor, aunque hoy en día este método está siendo reemplazado por otros que ofrecen mayores ventajas (Kabe y col., 1999).

1.3.3 NUEVAS TECNOLOGIAS EN LA HIDRODESULFURACION PROFUNDA DEL DIESEL

La búsqueda del cumplimiento de las nuevas regulaciones ambientales ha generado la exploración de diversas vertientes para encontrar la solución al problema de la hidrodesulfuración profunda del diesel. Song y Ma (2003) mencionan que en forma general las alternativas que se están tomando en la HDS profunda del diesel son: (a) formulación de nuevos catalizadores; (b) nuevas condiciones de operación de los reactores presentes en el proceso de la HDS (con inversión mínima de capital); (c) nuevas configuraciones de los reactores; (d) Desarrollo de nuevos procesos.

Formulación de Nuevos Catalizadores

Actualmente se trabaja en el desarrollo de nuevos catalizadores para mejorar la hidrodesulfuración del diesel. La formulaciones catalíticas se mejoran promoviendo la actividad mediante el uso de diferentes tipos de soportes (carbón, Ti₂O, Ti₂O-Al₂O₃, HY,



MCM-41, etc.) convencionales en lugar del soporte de alumina utilizado con los diferentes catalizadores para la HDS (CoMo, NiMo y NiW).

Nuevas Condiciones de Operación de los Reactores Presentes en el Proceso de HDS

Estos cambios consisten básicamente en la búsqueda de nuevas condiciones de operación sin la inversión de capital (velocidad espacial, temperatura, presión), y aquellas donde existe una inversión mínima de capital (expansión de la densidad o cantidad de catalizador, reciclo de H₂S, mejora en la distribución del líquido-vapor), según se describe en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Condiciones de operación y su efecto (Song y Ma, 2003).

| Característica | Ventajas | Resultados |
|------------------------------|--|--|
| Velocidad Espacial | Puede incrementar o disminuir el tiempo de contacto de los reactivos con el catalizador. | Los compuestos sulfurados recalcitrantes requieren una velocidad espacial menor para alcanzar una conversión más alta. |
| Temperatura | El incremento de la temperatura puede mejorar la desulfuración de los compuestos sulfurados. | Un incremento de 14°C con uno de los mejores catalizadores, se puede reducir la cantidad de azufre de 120 a 40 ppm. |
| Sulfuro de hidrógeno | Reducción en la cantidad de H ₂ S en la corriente de recirculación para evitar la inhibición del catalizador. | El decremento de 3-6% de la concentración de H ₂ S en la entrada del reactor (corriente paralelo), puede resultar en un decremento de 15-20°C o puede obtenerse una disminución extra de 2/3 del contenido de azufre. |
| Presión parcial de hidrógeno | Mejora de la hidrodesulfuración | Un incremento del 30% en la pureza del hidrógeno reduciría la temperatura de operación 8-9°C con la misma cantidad de azufre removido. |
| Mejor contacto vapor-líquido | Mejora en el rendimiento de hidrotreamiento | Una mejor distribución de vapor y líquido permite una alimentación mayor de azufre (30%) para ser procesada a temperaturas menores y reducir el contenido de azufre de 500 ppm a 350 ppm. |
| Gas reciclado | Incrementa el grado de desulfuración | Con un incremento del 50% en la relación de gas total/líquido manteniendo la temperatura, se puede alcanzar la reducción de 35-45% de azufre (Song y Ma, 2003). |
| Volumen del reactor | El incremento del volumen del reactor mejora la desulfuración | Al doblar el tamaño del reactor puede obtenerse una reducción de 120 a 30 ppm. |

Nueva configuración en los Reactores

El proceso de desulfurización más común consiste de un solo reactor (corriente en paralelo) que hidrodesulfura el diesel hasta 500 ppm. La nueva dirección apunta a que el diseño y la configuración de los reactores puede involucrar una o dos etapas de desulfurización en serie para obtener una cantidad menor de azufre en el producto.

Una de las opciones para favorecer la desulfuración es la adición de un segundo reactor (corriente en paralelo), donde tanto la desulfuración como la hidrogenación pueden ser mejoradas si se da una remoción de H_2S de la corriente de gas que sale del primer reactor a través de un purificador a alta presión.

Existe también la propuesta de utilizar un reactor con dos o tres camas catalíticas, las cuales estarían en reactores separados operando en corriente en paralelo y a contracorriente. La desventaja de la operación en corriente en paralelo es que la concentración de H_2 a la entrada del reactor es mayor que a la salida del reactor dificultando la capacidad de producir bajos niveles de azufre debido a la baja cantidad de H_2 . Una de las opciones para abatir esta problemática es el uso de un reactor a contracorriente. Se ha demostrado numéricamente que para una misma conversión de componente sulfurado, al utilizar una operación en contracorriente la cantidad de catalizador y el tamaño del reactor son menores que los utilizados para un reactor en operación de corriente en paralelo (Van Hasselt y col., 1999).

Desarrollo de Nuevos Procesos.

Entre los nuevos procesos que se proponen para la hidrodesulfuración profunda del diesel se encuentran los siguientes: (a) adsorción y extracción atómica de azufre; (b) adsorción selectiva de compuestos azufrados; (c) oxidación y extracción; (d) biodesulfuración; y (e) destilación reactiva. Algunas características de estos procesos se muestran en la tabla 1.2.



Tabla 1.2. Características de los nuevos procesos propuestos para la hidrodesulfuración profunda del diesel.

| Proceso | Características |
|---|---|
| Adsorción y extracción atómica de azufre | La remoción de azufre se lleva a cabo por el uso de metales reducidos para así reaccionar con el azufre formando sulfuros metálicos bajo condiciones de temperaturas elevadas y una atmósfera de H ₂ sin hidrogenación de aromáticos. La restricción es que se tiene que estar regenerando el catalizador constantemente. A comparación del hidrotreatmento, la “S Zorb” resulta ser una opción con bajo costo (E.I.A., 2001). |
| Adsorción selectiva de compuestos azufrados | Remoción de azufre por la interacción selectiva de compuestos azufrados en la presencia de hidrocarburos aromáticos bajo ambientes sin la presencia de H ₂ (E.I.A., 2001). |
| Oxidación y extracción | Oxidación de componentes azufrados por las reacciones de oxidación en fase líquida con o sin radiación ultrasónica, seguida por la separación de los óxidos de azufre (E.I.A., 2001). |
| Biodesulfuración | Ataque de los compuestos sulfurados a través del uso de bacterias vía desulfuración microbiana. Este proceso se opera a una baja alimentación lo cual reduce su aplicabilidad a nivel industrial (E.I.A., 2001). |
| Destilación Reactiva | Proceso donde se lleva a cabo una separación y reacción química de manera simultanea. Además de hacer notar que en la operación a contracorriente es un modo de operación natural y los requerimientos de inundación pueden ser obtenidos a través del arreglo del empaque del catalizador o por la manipulación de la relación de reflujo (Pérez-Cisneros y col., 2002). |

1.4 DESTILACION REACTIVA

La destilación reactiva es un proceso en el cual se lleva a cabo un proceso de – reacción-separación *in-situ*. En los últimos años se ha observado un gran interés en la aplicabilidad de este proceso ya que la combinación de reacción y separación en una misma unidad ofrece un número de ventajas sobre la secuencia convencional de reacción seguida por la destilación u otras técnicas de separación (Hiwale y col., 2004). El término de destilación catalítica también se utiliza para este sistema, donde el catalizador (homogéneo o heterogéneo) se usa para acelerar la reacción (Taylor y Krishna, 2000). Para este desarrollo se identificará la destilación reactiva con el acrónimo DR.

La DR ofrece beneficios adicionales a los ya mencionados, como son:



- Simplifica o elimina el sistema de separación, lo cual puede significar un ahorro de capital. Con la destilación reactiva, se elimina una o más de las unidades así como también las partes del proceso que transportan el producto de un equipo a otro (tuberías, bombas e instrumentación). Figura 1.9.
- Mejor conversión de los reactivos (aproximadamente el 100%). Este incremento en la conversión es benéfico en la reducción de los costos de reciclaje del reactivo.
- Mejor selectividad. La remoción de uno de los productos de la mezcla reactiva o manteniendo una baja concentración de alguno de los reactivos puede reducir la velocidad de un lado de la reacción y así mejorar la selectividad del producto deseado.
- Reducción significativa de la cantidad de catalizador requerido para obtener el mismo grado de conversión.
- Eliminación de azeótropos. La DR es particularmente ventajosa cuando el reactor produce una mezcla con especies que pueden formar azeótropos. Las condiciones de DR pueden permitir que los azeótropos desaparezcan en la misma unidad.
- Reducción en la formación de subproductos.
- Mayor integración de calor. Si la reacción es exotérmica, el calor de reacción puede ser usado como medio de vaporización y así reducir la carga del rehedidor (Taylor y Krishna, 2000).
- Reducción en los costos de operación (Kening y col., 1999).

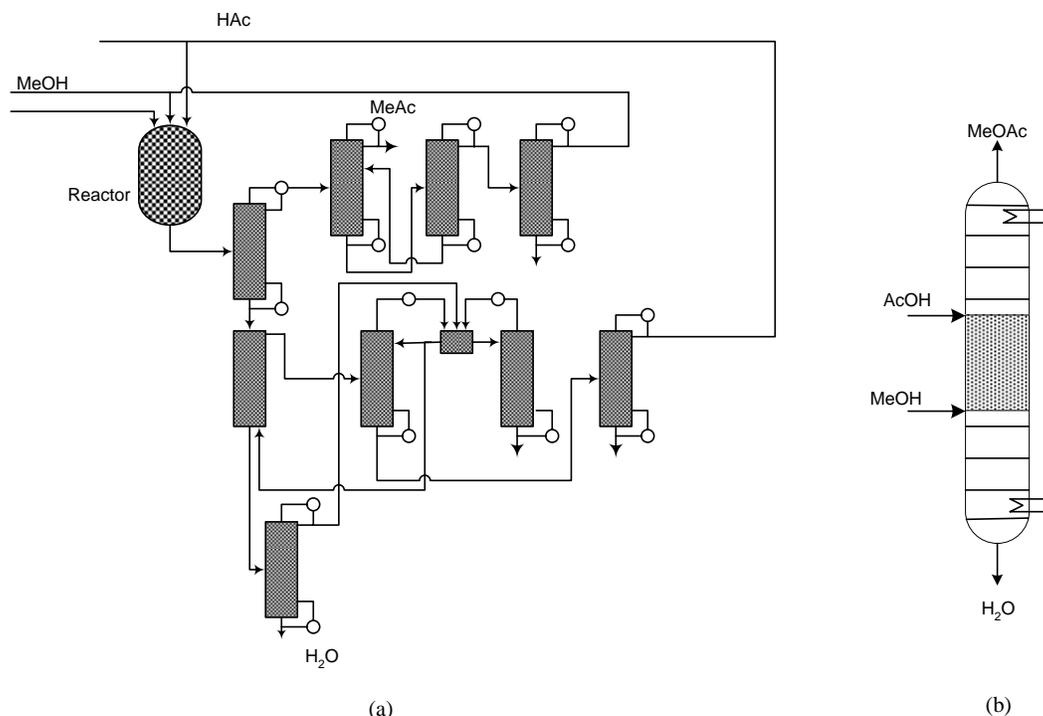


Figura 1.9. Esquemas del proceso de la reacción de esterificación $MeOH + AcOH \rightleftharpoons MeOAc + H_2O$. (a) Proceso convencional el cual consiste de un reactor seguido de 9 columnas de destilación. (b) Configuración de destilación reactiva, la sección reactiva está marcada con líneas grises (Taylor y Krishna, 2000).

En la DR el diseño y la operación del equipo son más complejos que los que se tienen en los procesos convencionales de reacción y separación. Las ventajas potenciales que ofrece la DR podrían verse nulificadas por escoger incorrectamente la etapa de alimentación, relación de reflujo, etc.

La simulación del proceso de destilación reactiva se puede llevar a cabo a través de los modelos de etapa de equilibrio y por medio del modelo de no-equilibrio. El modelo de equilibrio es el más simple de los dos y se basa en la igualdad de los potenciales químicos de las fases involucradas en el fenómeno. En lo que concierne al modelo de no-equilibrio, toma en cuenta los efectos de transferencia de masa y calor en la vecindad de la interfase, por lo que el sistema de ecuaciones se hace más complejo que el utilizado para resolver problemas a través del modelo de equilibrio. A continuación se describen ambos modelos.

1.4.1 MODELO DE EQUILIBRIO

En los últimos años se ha desarrollado un número importante de algoritmos computacionales, así como publicaciones concernientes a la destilación reactiva a través del modelo de etapa de equilibrio. Las variables principales a determinar en este modelo generalmente son: las composiciones, temperatura, velocidades de reacción y los flujos de salida en cada fase. La principal suposición de este modelo es que las composiciones de salida en la fase vapor están en equilibrio de fases con las composiciones de salida de la fase líquida.

Los métodos para la solución de los diversos conjuntos de ecuaciones de sistemas de separación reacción han ido cambiando y mejorando a lo largo de los años. La termodinámica es otro aspecto importante que ha marcado diferencias entre las publicaciones que tratan la DR con el modelo de equilibrio.

De la literatura publicada hasta el momento, el libro de Seader y Henley (1998) es uno de los que presenta un apartado de destilación reactiva bajo el modelo de etapa de equilibrio.

1.4.2 MODELO DE NO-EQUILIBRIO

Los modelos de equilibrio consideran que las fases involucradas en el fenómeno se encuentran en equilibrio físico, cosa que no necesariamente sucede en la realidad. Para tomar en cuenta la desviación del equilibrio, en 1925 Murphree introdujo el concepto de *eficiencia de etapa*, la cual se define por:

$$E_i^{MV} = \frac{\bar{y}_{iL} - y_{iE}}{y_{iL}^* - y_{iE}} \quad (1.1)$$

donde y_{iE} es la composición entrando a la etapa, \bar{y}_{iL} es la composición promedio de salida de la etapa y y_i^* es la composición en equilibrio saliendo de la etapa; todas las composiciones corresponden a la fase vapor. Para el caso de mezclas binarias la eficiencia de Murphree funciona de manera correcta, no así cuando se presenta el caso de mezclas multicomponente debido a que pueden llegar a presentarse valores negativos o mayores que la unidad en los valores de las eficiencias de Murphree.

El modelo de etapa de no-equilibrio brinda una descripción más apropiada debido a que considera *a priori* que el cálculo de eficiencia de etapa puede evitarse. El modelo de no-equilibrio incluye los balances de materia y energía para cada fase, las relaciones de equilibrio y los modelos de transferencia de calor y masa. Las ecuaciones de conservación para cada fase, están enlazadas por los balances de materia alrededor de la interfase I (ver Figura 1.10), debido a que no existe acumulación en la interfase (la masa perdida por el vapor es ganada por el líquido). Las ecuaciones de equilibrio son utilizadas para relacionar las composiciones en cada lado de la interfase. La energía y la masa son transferidas a través de la interfase a una determinada velocidad que depende principalmente de que tan alejadas del equilibrio estén cada una de las fases involucradas. Estas velocidades son calculadas utilizando las correlaciones de transferencia de masa para sistemas multicomponente (Taylor y Krishna, 1993).

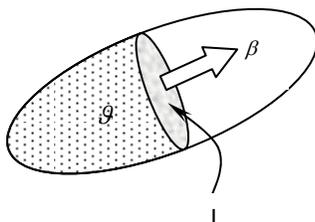


Figura 1.10. Representación esquemática de la transferencia de masa de la especie i de la fase \mathcal{G} a la fase β

De acuerdo los resultados publicado en diferentes trabajos, se ha comprobado que al utilizar el modelo de no-equilibrio se obtienen mejores predicciones de resultados para el modelado de destilación reactiva multicomponente.

En procesos homogéneos de DR la reacción toma lugar sólo en la fase líquida. Si la reacción es suficientemente rápida, esta se da en la película de líquido adyacente a la interfase; si la reacción es rápida se da en una parte cercana a la interfase, y si la reacción es lenta se da en toda la película formada y el proceso de transferencia de masa puede ser despreciado porque la reacción controla el proceso. Para una reacción heterogénea, considerando que la reacción solo se lleva a cabo en el catalizador, existen dos opciones para la descripción de los términos de reacción. La aproximación más simple es tratar la reacción como pseudohomogénea, en este caso la difusión en el catalizador y la reacción se agrupan en un término de reacción efectiva y es necesario especificar la masa y actividad del catalizador. Una aproximación más rigurosa involucra el uso del modelo de fluido “*dusty*” (Taylor y Krishna, 2000), en este caso es necesaria la información sobre la geometría del catalizador, área superficial, tamaño medio de poro, etc. En este trabajo es utilizada la aproximación pseudohomogénea.

Taylor y Krishna (1993) explican el modelo de no-equilibrio para sistemas de separación específicamente para columnas de destilación. Wesselingh y Krishna (2000) publican un libro donde se explica el fenómeno de transferencia de masa para diferentes sistemas de separación. Hasta el momento estos son los textos más especializados que tratan el tema de transferencia de masa multicomponente.

Taylor y Krishna (2000) realizaron una revisión de artículos referentes a la destilación reactiva, esta revisión contiene: las ventajas y desventajas de la DR, los aspectos termodinámicos, los diferentes modelos aptos para la DR, los métodos matemáticos para la resolución del sistema de ecuaciones que representa el fenómeno de reacción-separación, diseño en DR, etc. Hiwale y col. (2004) por otra parte, presentan una revisión de los diferentes sistemas reactivos que han sido sometidos a publicación ya sea con resultados obtenidos experimentalmente o por medio de modelación.

1.4.3 DESTILACION REACTIVA EN LA HIDRODESULFURACION DEL DIESEL

A nivel industrial, el proceso de hidrodesulfuración se lleva a cabo con configuraciones en corriente paralela. Se ha observado que las reacciones tales como la hidrodesulfuración e hidrogenación son inhibidas por la formación del H_2S . La remoción de azufre del hidrocarburo generalmente sigue una cinética de segundo orden, lo cual es un reflejo de la presencia de varios compuestos azufrados en la mezcla. La cinética de segundo orden implica que una gran cantidad de azufre es removida en las primeras etapas del proceso y el remanente es removido lentamente en las últimas etapas. Esto sugiere que gran parte del H_2S se forma a la entrada del lecho catalítico y que aquél va inhibiendo al catalizador en las etapas subsecuentes (Song y Ma, 2003; Van Hasselt y col., 1999).

Van Hasselt y col. (1999) hacen una comparación entre diferentes configuraciones de 2 reactores para la HDS del diesel (Figura 1.11). Los caso de estudio son los siguientes: (1) reactores de lecho escurrido a corriente en paralelo; (2) reactores de lecho escurrido a semi-contracorriente; (3) reactores empacados con tres niveles de porosidad; y (4) reactores empacados con monolitos muy finos.

En su discusión de resultados, Van Hasselt y col. (1999) mencionan que para obtener una conversión del 98%, los mejores resultados se obtuvieron para el caso 4, posteriormente el caso 3, el caso 2 y al último, el caso 1. Observaron que la cantidad de catalizador y volumen de reactor van aumentando de acuerdo al orden dado anteriormente. También concluyen que la diferencia entre el flujo en paralelo y a contracorriente llega a ser más pronunciada por las inhibiciones más fuertes que produce el H_2S sobre el catalizador; por lo tanto, es preferible una operación a contracorriente.

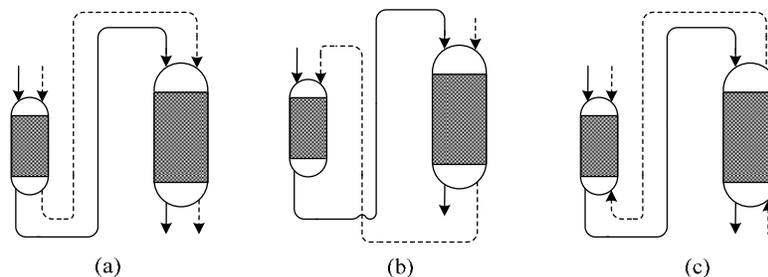


Figura 1.11. Representación esquemática de los tres modos de operación de los reactores para la HDS: (a) Corriente en paralelo, (b) Semi-contracorriente y (c) Contracorriente. Las líneas sólidas y punteadas representan los flujos de líquido y gas, respectivamente. La operación a contracorriente aplica para los casos 3 y 4 (Van Hasselt y col., 1999).

El trabajo de Van Hasselt y col. (1999) fue uno de los primeros que dieron la pauta para la búsqueda de la introducción de la destilación reactiva en la HDS profunda del diesel. Además, en el proceso de destilación reactiva la operación a contracorriente es un modo de operación natural y los requerimientos de inundación pueden ser obtenidos a través del arreglo del empaque del catalizador o por la manipulación de la relación de reflujo (Pérez-Cisneros y col., 2002).

Ojeda-Nava y col. (2002) presentan resultados de simulaciones de HDS en operación en contracorriente y corriente en paralelo, y obtienen como conclusión que la operación a contracorriente supera a la operación en paralelo, semejante a la de Van Hasselt y col. (1999). Estas simulaciones consideran el modelo de equilibrio.

Pérez-Cisneros y col. (2002) tratan la HDS del diesel en una columna de destilación reactiva. Ellos mencionan que el análisis de las curvas residuales del sistema permite mostrar un posible desarrollo para el diseño de una columna de destilación reactiva, haciendo uso de la aproximación del elemento para sistemas reactivos propuesta por Pérez-Cisneros y col. (1997). En este trabajo proponen el diseño de la columna que contiene dos lechos de catalizador, uno con catalizador Ni-Mo y el otro con Co-Mo. Proponen una alimentación con la corriente a tratar y dos alimentaciones de hidrógeno. Prueban 6 diferentes configuraciones de la columna (modificando la etapa de alimentación y las etapas reactivas) y concluyen que es posible tener bajas concentraciones de azufre en el producto deseado.

Ojeda-Nava y Krishna (2004) analizan el sistema reactivo para la HDS del diesel considerando un modelo de no-equilibrio en un reactor de lecho escurrido acoplado con una zona de agotamiento *in-situ* (Figura 1.12). En sus simulaciones observaron que en una operación en contracorriente se requería 20% menos de catalizador que para una operación en paralelo. En este trabajo se considera que el catalizador tiene una configuración de balas con el fin de evitar problemas de inundación en el reactor. Observaron también que la transferencia de masa interfacial no es un factor limitante en una operación en contracorriente.

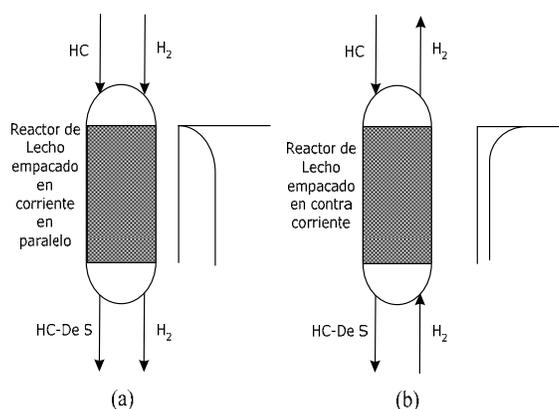


Figura 1.12. Hidrodeshulfuración del gasoil llevado a cabo en: (a) un reactor de lecho con corriente en paralelo; (b) Reactor en operación a contracorriente acoplado con una zona de agotamiento *in-situ* (Ojeda-Nava y Krishna, 2004).

Viveros-García y col. (2005) hacen un análisis conceptual para el desarrollo de una columna de destilación reactiva para la HDS profunda del diesel utilizando el modelo de etapa de equilibrio. El diseño se basa en el análisis termodinámico del sistema reactivo en términos de la posibilidad de la reacción-separación. El análisis toma en consideración tres aspectos: (1) la volatilidad de los compuestos organosulfurados; (2) reactividad de los compuestos organosulfurados; y (3) el cálculo de mapas de curvas residuales reactivas y no reactivas. En este trabajo se concluye que la destilación reactiva puede ser considerada como una alternativa tecnológica viable para la HDS profunda del diesel.



González Villalba (2004) presenta el análisis de 3 casos de estudio para la HDS profunda del diesel. Se reportan distintas simulaciones para observar el efecto de los distintos parámetros de operación y diseño del sistema considerando que todos los componentes se encuentran en equilibrio de fases. Los parámetros termodinámicos se calculan haciendo uso del método de contribución de grupos de Marrero y Gani (2001) después de hacer una comparación con el método de contribución de grupos propuesto por Joback (1984). Este trabajo da la pauta para el análisis de los efectos de transferencia de masa en la destilación reactiva de la HDS profunda del diesel.

1.5 MOTIVACION Y OBJETIVO DEL TRABAJO

La destilación reactiva ha sido escasamente investigada para su aplicación en el proceso de HDS, y sólo se ha tratado usando el modelo de etapa de equilibrio. En el presente trabajo se estudiará el proceso de la HDS profunda del diesel usando el modelo de no-equilibrio para dilucidar si existen efectos de transferencia de masa.

Los objetivos de este trabajo son:

General

- Desarrollar una herramienta computacional para un proceso de reacción-separación en una etapa de destilación reactiva para analizar la HDS profunda de diesel considerando efectos de transporte de masa.

Específicos

- Aplicar el modelo de no-equilibrio (NEQ) en el desarrollo de un algoritmo computacional para la simulación de una etapa de reacción-separación en la HDS profunda del diesel.
- Modelar el transporte de masa utilizando las ecuaciones de Maxwell-Stefan (MS).
- Comparar los resultados del modelo de etapa equilibrio (EQ) con los obtenidos de las simulaciones que toman en cuenta los efectos de transporte de masa.
- Analizar la sensibilidad de las variables involucradas en la operación y en el diseño de la etapa de reacción-separación.



CAPITULO 2

MODELO DE NO-EQUILIBRIO

La difusión de masa ocurre como resultado de gradientes de concentración, temperatura o presión, o por la aplicación sobre el sistema de una fuerza externa de tipo eléctrico u otro tipo de potencial.

Los ingenieros químicos han desarrollado procesos de separación y de reacción usando como base la ley de difusión de Fick, pero esta no representa adecuadamente la realidad en algunos casos. Krishna y Wesselingh (1997) enlistan las siguientes condiciones donde es estrictamente válido el uso de la ley de Fick: (i) al tratar con mezclas binarias; (ii) para difusión de una especie diluida i en una mezcla multicomponente, y (iii) en la ausencia de fuerzas electrostáticas o fuerzas centrífugas.

Cuando no se cumplen las condiciones anteriores es necesario usar las ecuaciones de Maxwell-Stefan, las cual sí pueden describir adecuadamente la transferencia de masa.

En este capítulo se analizarán las ecuaciones de Fick y de Maxwell-Stefan las cuales describen el fenómeno de transferencia de masa en sistemas binarios y sistemas multicomponente, se hace también la comparación entre ambas ecuaciones y la relación que existe entre ellas, se estudia el fenómeno de transferencia interfacial así como la definición del coeficiente de transferencia de masa.

2.1 APROXIMACION FICKIANA

La ley de Fick postula una dependencia lineal del flux \mathbf{J}_i con respecto a la diferencia de velocidad de difusión del componente i y la velocidad promedio de la mezcla \mathbf{u} , y el gradiente unidireccional de la composición ∇x_i .

$$\mathbf{J}_i \equiv c_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}) = -c_i D_{i,j} \nabla x_i \quad (2.1)$$

donde $D_{i,j}$ es el coeficiente de difusión de Fick de la especie i en la especie j y c_i es la composición total.

Primero se hará el análisis de la ecuación (2.1) para una mezcla binaria manteniendo el sistema a presión y temperatura constante:

para el componente 1 se tendría que:

$$\mathbf{J}_1 \equiv c_1 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}) = -c_1 D_{1,2} \nabla x_1 \quad (2.2)$$

para el componente 2 tendríamos:

$$\mathbf{J}_2 \equiv c_2 (\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}) = -c_2 D_{2,1} \nabla x_2 \quad (2.3)$$



sabemos también que, en una mezcla binaria los fluxes molares de difusión son iguales y de sentido contrario:

$$\mathbf{J}_1 = -\mathbf{J}_2 \quad (2.4)$$

y que la suma de fracciones mol son igual uno:

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (2.5)$$

por lo tanto:

$$D_{1,2} = D_{2,1} \quad (2.6)$$

esto muestra que sólo hay un coeficiente de difusión que describe el proceso de la difusión molecular y que este es independiente de la concentración en una mezcla binaria; también se muestra que solo existe una fuerza motriz ∇x_1 y un solo flux difusivo independiente \mathbf{J}_1 .

2.1.1 LA LEY DE FICK GENERALIZADA

En el apartado anterior se analizó la Ley de Fick para una mezcla binaria, la cual establece una relación lineal entre el flux independiente \mathbf{J}_1 y la fuerza motriz ∇x_1 . Pero ¿cómo se trataría una mezcla multicomponente bajo la ley de Fick?. Por ejemplo, para una mezcla ternaria se tendrían 2 fluxes (\mathbf{J}_1 y \mathbf{J}_2) y dos fuerzas motrices independientes (∇x_1 y ∇x_2). Entonces, suponiendo una relación lineal entre los fluxes y los gradientes de composición, las ecuaciones para un sistema ternario se expresan como:

$$\mathbf{J}_1 = -c_1 D_{1,1} \nabla x_1 - c_1 D_{1,2} \nabla x_2 \quad (2.7)$$

$$\mathbf{J}_2 = -c_2 D_{2,1} \nabla x_1 - c_2 D_{2,2} \nabla x_2 \quad (2.8)$$

En estas ecuaciones \mathbf{J}_1 y \mathbf{J}_2 dependen de ambos gradientes de concentración ∇x_1 y ∇x_2 . Los coeficientes de difusión que aparecen en las ecuaciones (2.7) y (2.8) no deben ser confundidos con los coeficientes binarios de difusión de la ecuación (2.1). Los coeficientes de las ecuaciones (2.7) y (2.8) pueden tomar valores positivos o negativos y no son simétricos en general ($D_{1,2} \neq D_{2,1}$); de hecho los coeficientes de difusión $D_{i,j}$ para un sistema multicomponente no tienen el significado físico de la difusividad binaria de Fick, ya que las $D_{i,j}$ no reflejan las interacciones $i - j$ (Taylor y Krishna, 1993).

Para un sistema de nc componentes hay $nc - 1$ ecuaciones independientes de fluxes difusivos, así como $nc - 1$ gradientes de composición. La representación para nc componentes se muestra a continuación:

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_1 &= -c_t D_{1,1} \nabla x_1 - c_t D_{1,2} \nabla x_2 \dots - c_t D_{1,nc-1} \nabla x_{nc-1} \\ \mathbf{J}_2 &= -c_t D_{2,1} \nabla x_1 - c_t D_{2,2} \nabla x_2 \dots - c_t D_{2,nc-1} \nabla x_{nc-1} \\ &\vdots \\ \mathbf{J}_i &= -c_t D_{i,1} \nabla x_1 - c_t D_{i,2} \nabla x_2 \dots - c_t D_{i,nc-1} \nabla x_{nc-1} \\ &\vdots \\ \mathbf{J}_{nc-1} &= -c_t D_{nc-1,1} \nabla x_1 - c_t D_{nc-1,2} \nabla x_2 \dots - c_t D_{nc-1,nc-1} \nabla x_{nc-1}\end{aligned}\tag{2.9}$$

El cálculo de \mathbf{J}_{nc} se obtiene en función de los $nc - 1$ fluxes restantes, de modo que:

$$\sum_{i=1}^{nc} \mathbf{J}_i = 0\tag{2.10}$$

La representación de las ecuaciones (2.9) para cada componente se puede expresar de la siguiente forma algebraica:

$$\mathbf{J}_i = -c_t \sum_{k=1}^{nc-1} D_{i,k} \nabla x_k\tag{2.11}$$



El conjunto de ecuaciones para un sistema multicomponente también puede ser expresado de forma matricial de dimensiones $nc - 1$.

$$(\mathbf{J}) = -c_t [D](\nabla x) \quad (2.12)$$

donde (\mathbf{J}) representa una matriz columna de fluxes molares de difusión

$$(\mathbf{J}) = \begin{pmatrix} \mathbf{J}_1 \\ \mathbf{J}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{J}_{nc-1} \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

(∇x) representa una matriz columna de los gradientes de composición con $nc - 1$ elementos

$$(\nabla x) = \begin{pmatrix} \nabla x_1 \\ \nabla x_2 \\ \vdots \\ \nabla x_{nc-1} \end{pmatrix} = \nabla(x) \quad (2.14)$$

la matriz cuadrada de dimensión $nc - 1$ de coeficientes de difusión de Fick $[D]$ es representada de la siguiente manera:

$$[D] = \begin{bmatrix} D_{1,1} & D_{1,2} & D_{1,3} & \cdots & D_{1,nc-1} \\ D_{2,1} & D_{2,2} & D_{2,3} & \cdots & D_{2,nc-1} \\ \vdots & & & & \vdots \\ D_{nc-1,1} & D_{nc-1,2} & D_{nc-1,3} & \cdots & D_{nc-1,nc-1} \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

Las ecuaciones (2.11) y (2.12) sólo son validas para un sistema de 3 o más componentes.

Coefficientes de Difusión de Fick para Sistemas Multicomponente

Es importante resaltar que los elementos que no pertenecen a la diagonal principal de la matriz de coeficientes de difusión de Fick en sistemas multicomponente, por lo general son diferentes a cero. Para casos de sistemas de componentes químicamente similares (sistemas ideales) los coeficientes de difusión de la matriz tienden a la matriz identidad:

$$[D] = D[I] \quad (2.16)$$

Los elementos que no pertenecen a la diagonal principal también pueden tender a cero cuando las concentraciones de las especies inmiscuidas en la mezcla son cercanas a cero. Es decir, para los $nc - 1$ componentes infinitamente diluidos (x_i , $(1, \dots, nc - 1)$ cercanos a cero) los coeficientes $D_{i,j}$ ($i \neq j$) desaparecen. Sin embargo, los elementos de la diagonal principal no son necesariamente iguales entre ellos (Taylor y Krishna, 1993).

2.2 APROXIMACIÓN DE MAXWELL-STEFAN

2.2.1 ECUACIONES DE MAXWELL-STEFAN PARA UN SISTEMA BINARIO

La ecuación de Maxwell-Stefan puede ser desarrollada a partir de la teoría de colisiones (Taylor y Krishna, 1993) obteniendo lo siguiente:

$$\mathbf{d}_1 \equiv \left(\frac{1}{P} \right) \nabla p_1 = - \frac{x_1 x_2 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)}{D_{1,2}} \quad (2.1)$$



donde \mathbf{d}_i puede ser considerada como la fuerza motriz de difusión de la especie i en una mezcla de gases ideales a presión y temperatura constante, x_i es la composición del componente i , \mathbf{u}_i es la velocidad de transferencia del componente i .

La ecuación (2.1) representa la difusión de la especie 1 en una mezcla de dos gases ideales a través de la ecuación de Maxwell-Stefan. El símbolo $\mathcal{D}_{1,2}$ es la difusividad de Maxwell-Stefan. Si se lleva a cabo un análisis similar para el componente 2 de la mezcla de gases ideales se obtiene lo siguiente:

$$\mathbf{d}_2 \equiv \left(\frac{1}{P} \right) \nabla p_2 = - \frac{x_1 x_2 (\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1)}{\mathcal{D}_{2,1}} \quad (2.2)$$

Para el caso de un sistema a presión constante, las ecuaciones (2.1) y (2.2) se pueden escribir de la siguiente manera:

$$\nabla x_1 = - \frac{x_1 x_2 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)}{\mathcal{D}_{1,2}} \quad (2.3)$$

$$\nabla x_2 = - \frac{x_1 x_2 (\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1)}{\mathcal{D}_{2,1}} \quad (2.4)$$

debido a que $\nabla x_1 + \nabla x_2 = 0$, entonces se puede decir que los coeficientes binarios de difusión de Maxwell-Stefan son simétricos entre si:

$$\mathcal{D}_{1,2} = \mathcal{D}_{2,1} \quad (2.5)$$

Esta característica de simetría es igual al caso de la ley de Fick para un sistema binario.

2.2.2 ECUACIONES DE MAXWELL-STEFAN PARA UN SISTEMA MULTICOMPONENTE

Representación de las Ecuaciones de Maxwell-Stefan en un Sistema Multicomponente

La extensión de las ecuaciones de Maxwell-Stefan para sistemas de nc componentes se puede tratar de una manera general. Esta generalización viene dada por (Taylor y Krishna, 1993):

$$\mathbf{d}_i = -\sum_{j=i}^{nc} \frac{x_i x_j (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)}{\mathcal{D}_{i,j}} \quad (2.6)$$

la ecuación anterior también puede ser representada de una forma más familiar utilizando el flux molar respecto a los ejes fijos $\mathbf{N}_i = c_i \mathbf{u}_i$, obteniendo:

$$\mathbf{d}_i = \sum_{j=i}^{nc} \frac{(x_i \mathbf{N}_j - x_j \mathbf{N}_i)}{c_i \mathcal{D}_{i,j}} \quad (2.7)$$

o también expresada en término de los fluxes de difusión relativos a la velocidad molar promedio:

$$\mathbf{d}_i = \sum_{j=i}^{nc} \frac{(x_i \mathbf{J}_j - x_j \mathbf{J}_i)}{c_i \mathcal{D}_{i,j}} \quad (2.8)$$

Solo $nc - 1$ de las ecuaciones (2.7) y (2.8) son independientes debido a que la suma de ∇x_i es igual a cero, y el nc -ésimo gradiente del componente está dado por:

$$\begin{aligned} \nabla x_{nc} &= -\nabla x_1 - \nabla x_2 - \dots - \nabla x_{nc-1} \\ &= -\sum_{k=1}^{nc-1} \nabla x_k \end{aligned} \quad (2.9)$$

La ecuación (2.8) puede tomar una forma matricial de dimensión $nc - 1$. Primero, esta ecuación se desarrolla en términos de \mathbf{J}_i . Se sabe que solo $nc - 1$ de los \mathbf{J}_i son independientes, por lo tanto \mathbf{J}_{nc} se puede eliminar si se usa:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{nc} &= -\mathbf{J}_1 - \mathbf{J}_2 - \mathbf{J}_3 - \dots - \mathbf{J}_{nc-1} \\ &= -\sum_{i=1}^{nc-1} \mathbf{J}_i \end{aligned} \quad (2.10)$$

Entonces, la ecuación (2.8) se puede escribir como:

$$c_i \mathbf{d}_i = -B_{i,i} \mathbf{J}_i - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{nc-1} B_{i,j} \mathbf{J}_j \quad (2.11)$$

donde

$$B_{i,i} = \frac{w_i}{\mathcal{D}_{i,nc}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{nc} \frac{w_k}{\mathcal{D}_{i,k}} \quad (2.12)$$

$$B_{i,j} = -w_i \left(\frac{1}{\mathcal{D}_{i,j}} - \frac{1}{\mathcal{D}_{i,nc}} \right) \quad (2.13)$$

w es la fracción molar del componente i en la mezcla en la fase correspondiente.

Reacomodando la ecuación (2.11) se obtiene la representación matricial del flux difusivo utilizando la ecuación de Maxwell-Stefan para sistemas multicomponente:

$$(\mathbf{J}) = -c_i [\mathbf{B}]^{-1} (\mathbf{d}) = -c_i [\mathcal{D}](\mathbf{d}) \quad (2.14)$$

donde la matriz $[\mathbf{B}]^{-1}$ tiene dimensiones $nc - 1 \times nc - 1$ y los elementos se obtienen con las ecuaciones (2.12) y (2.13).

Difusión para Sistemas Multicomponente No-Ideales

La ecuación (2.1) representa la interacción de una mezcla binaria ideal y la representación (2.14) describe un sistema multicomponente ideal. Se sabe que el equilibrio de fases se define por la igualdad de potenciales químicos y que el alejamiento del equilibrio se caracteriza por la presencia de gradientes en el potencial químico. Para los fluidos no ideales el término \mathbf{d}_i se define por (Taylor y Krishna, 1993; Krishna y Wesselingh, 1997; Wesselingh y Krishna, 2000):

$$\mathbf{d}_i = \frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i \quad (2.15)$$

La ecuación (2.15) también puede ser escrita de la siguiente manera (Krishna y Wesselingh, 1997; Taylor y Krishna, 1993):

$$\frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i = \left(\delta_{i,j} + x_i \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,x_k, k \neq j=1, \dots, nc-1} \right) \nabla x_j = \sum_{j=1}^{nc-1} \Gamma_{i,j} \nabla x_j \quad (2.16)$$

donde $\delta_{i,j}$ es la delta de Kronecker, $\Gamma_{i,j}$ es el factor de corrección termodinámico el cual es altamente dependiente de las composiciones de la mezcla, y es de gran utilidad al momento de tratar mezclas no ideales. Para el caso de mezclas en fase líquida generalmente se hace uso de la derivada del logaritmo del coeficiente de actividad (γ_i) del componente i con respecto a la composición j ; para el caso de una mezcla de gases, se recurre a la derivada del logaritmo del coeficiente de fugacidad ($\hat{\phi}_i$):

$$\frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i = \left(\delta_{i,j} + x_i \left. \frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,x_k, k \neq j=1, \dots, nc-1} \right) \nabla x_j = \sum_{j=1}^{nc-1} \Gamma_{i,j} \nabla x_j \quad (2.17)$$

Las ecuaciones (2.16) y (2.17) pueden ser representadas de forma general por:



$$(\mathbf{d}) = [\Gamma](\nabla x) \quad (2.18)$$

donde

$$\Gamma_{i,j} = \delta_{i,j} + x_i \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,x_k, k \neq j=1, \dots, nc-1} \quad (2.19)$$

o

$$\Gamma_{i,j} = \delta_{i,j} + x_i \left. \frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,x_k, k \neq j=1, \dots, nc-1} \quad (2.20)$$

son los términos de la matriz de los factores de corrección termodinámica utilizando el coeficiente de actividad o el coeficiente de fugacidad, respectivamente.

Representación de las Ecuaciones de Maxwell-Stefan para Sistemas Multicomponente No-Ideales

Combinando las ecuaciones (2.14) y (2.18) se obtiene la representación para un sistema multicomponente no ideal a través de las ecuaciones de Maxwell-Stefan:

$$(\mathbf{J}) = -c_t [\mathbf{B}]^{-1} [\Gamma](\nabla x) = -c_t [\mathbf{D}][\Gamma](\nabla x) \quad (2.21)$$

donde los elementos de la matriz $[\mathbf{B}]^{-1}$ están dados por las ecuaciones (2.12) y (2.13).

Casos Límite de las ecuaciones de Maxwell-Stefan

En este apartado se hace un análisis de los casos límite de la representación simplificada (2.21) de las ecuaciones de Maxwell-Stefan.



En el caso de una mezcla no ideal de dos componentes, la ecuación (2.21) toma una forma escalar ya que la dimensión es $nc - 1$

$$\mathbf{J}_1 = -c_i B^{-1} \Gamma \nabla x \quad (2.22)$$

En el caso para una mezcla ideal $\gamma_i = 1$ y $\hat{\phi}_i = 1$. Por lo tanto, $[\Gamma] = [I]$ y $(\mathbf{d}) = (\nabla x)$, y se obtiene la ecuación (2.14). En el caso ideal, dado que las especies son casi idénticas en tamaño, forma, polaridad, etc., los coeficientes de difusión son casi iguales unos con otros:

$$D_{i,j} = D \quad (2.23)$$

donde,

$$[B]^{-1} \rightarrow D [I] \quad (2.24)$$

por lo tanto

$$(\mathbf{J}) = -c_i D [I] (\nabla x) \quad (2.25)$$

o

$$\mathbf{J}_i = -c_i D \nabla x_i \quad (2.26)$$

Otro de los casos, es cuando se está interesado en el cálculo de velocidades de transferencia de masa en procesos en los cuales la mayoría de los componentes están presentes en composiciones muy bajas ($x_i \rightarrow 0$) a excepción de uno de ellos el cual es el solvente ($x_{nc} \rightarrow 1$), la ecuación (2.19) se ve modificada a:

$$\Gamma_{i,i} = 1; \quad \Gamma_{i,j} = 0, \quad i \neq j \quad (2.27)$$



y los coeficientes (2.12) se pueden obtener por:

$$B_{i,j} = \frac{1}{D_{i,nc}} \quad (2.28)$$

Por lo tanto la ecuación (2.21) se escribe como sigue:

$$\mathbf{J}_i = -c_i B^{-1} \nabla x_i; \quad i = 1, 2, \dots, nc - 1 \quad (2.29)$$

en este caso de estudio cada una de las $nc - 1$ especies solo interactúan con el solvente (componente nc) en el momento del transporte. Esta ecuación es comúnmente utilizada cuando se llevan a cabo operaciones de absorción de componentes gaseosos diluidos en una mezcla de gases a través de un solvente líquido.

2.2.3 COMPARACION DE LAS ECUACIONES DE MAXWELL-STEFAN Y DE FICK

Se analizará primeramente una mezcla binaria haciendo uso de las ecuaciones (2.2) y (2.21) las cuales se descomponen para obtener, respectivamente:

$$\mathbf{J}_1 = -c_1 D_{1,2} \nabla x_1 \quad (2.30)$$

$$\mathbf{J}_1 = -c_1 B^{-1} \Gamma \nabla x_1 \quad (2.31)$$

al trabajar con la ecuación (2.31) y obteniendo B de la ecuación (2.12) para una mezcla binaria

$$B = \frac{x_1 + x_2}{D_{1,2}} = \frac{1}{D_{1,2}} \quad (2.32)$$

Sustituyendo esta ecuación en la (2.31):

$$\mathbf{J}_1 = -c_r \mathcal{D}_{1,2} \Gamma \nabla x_1 \quad (2.33)$$

comparando la ecuación anterior con la ecuación (2.30) se nota que existe una relación entre las difusividades de Fick $D_{1,2}$ y Maxwell-Stefan $\mathcal{D}_{1,2}$:

$$D_{1,2} = \mathcal{D}_{1,2} \Gamma \quad (2.34)$$

Para el caso de una mezcla gaseosa a presiones bajas o moderadas, o mezclas líquidas ideales; el factor termodinámico es igual a la unidad ($\Gamma = 1$) y, además, la difusividad de Maxwell-Stefan es independiente de la composición; entonces se encontrará que las difusividades de Fick y de Maxwell-Stefan son idénticas.

Ahora, si se hace el análisis entre la ley generalizada de Fick [ecuación (2.12)] y las ecuaciones de Maxwell-Stefan para un sistema multicomponente [ecuación (2.21)], se tiene que:

$$[D] = [D][\Gamma] \quad (2.35)$$

donde las matrices son de dimensión $nc - 1 \times nc - 1$.

Para una mezcla multicomponente es difícil hacer una descripción física de los elementos de $[D]$. Esta es una de las razones por la cual se prefiere la formulación de Maxwell-Stefan que también ayuda en la predicción de los elementos de $[D]$. Específicamente, la ventaja de la formulación de Maxwell-Stefan es que en ella están desacoplados los efectos de rozamiento (dados por $[B]^{-1}$) de los efectos termodinámicos $[\Gamma]$.

2.3 TRANSFERENCIA DE MASA INTERFACIAL

2.3.1 MODELO DE LA PELICULA

El modelo de no-equilibrio puede ser descrito a través de las siguientes teorías aplicadas a la interfase:

- La teoría de las dos películas
- La teoría de la capa límite
- La teoría de penetración
- La teoría película-penetración

La teoría de las dos películas es una de las más recurridas debido a que da una buena predicción de lo que sucede a nivel experimental, además de la simplicidad que esta presenta frente a otras teorías.

La teoría de la película de Withman (1923) postula que existe una película estancada en las inmediaciones de la interfase (ver Figura 2.1). En esta película ocurre el proceso de transferencia de masa entre la interfase y el seno del fluido. Según el modelo, la transferencia de masa a través de la película se lleva a cabo únicamente por difusión molecular en estado estacionario. En la región externa a ella, se supone que el fluido fluye en régimen turbulento y está bien mezclado de modo que la concentración es uniforme (Lobo-Oehmichen, 1997) y la transferencia se da en la dirección normal a la interfase. Es decir, si llegara a existir una transferencia por difusión molecular o por convección en la dirección del fluido debido a la existencia de gradientes a lo largo de la interfase, estos serían despreciables en comparación a los fluxes que tienen una dirección normal a la superficie (Taylor y Krishna, 1993). Conviene subrayar que en la mayoría de los casos reales la película es hipotética.

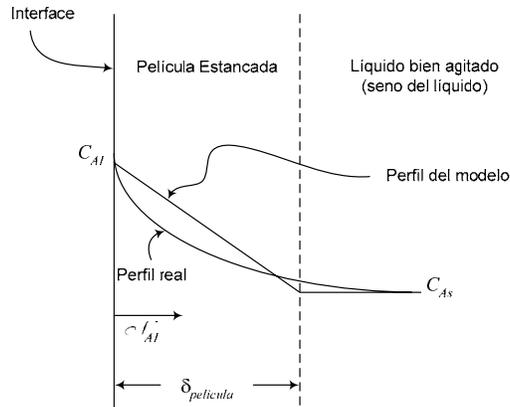


Figura 2.1. Representación del modelo de la película para un sistema líquido (Lobo-Oehmichen, 1997)

2.3.2 DEFINICION DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA

En el apartado anterior se hizo mención de las teorías que sirven para describir el perfil de concentración en un medio; además de describir brevemente en que consiste la teoría de la película. A menudo no nos interesa del todo la descripción detallada del proceso de transporte y aún cuando se considere, puede no ser factible obtenerla. Por lo tanto, se debe buscar una alternativa conveniente para describir el proceso de transferencia de masa.

Bird y col. (1960) explican el coeficiente de transferencia de masa del siguiente modo: sabiendo la manera de como se da la contribución difusional la cual es proporcional al gradiente de la concentración, se puede especular que una diferencia de concentración Δx puede ser aproximadamente proporcional a este gradiente. Por otra parte, la contribución debida al flujo global puede tener lugar sin ninguna diferencia de composición. Por esto, parece conveniente definir el coeficiente de transferencia de masa $k_{i,I}$ en función de la velocidad de difusión de las especies (i) en dirección normal a la interfase (I) como se muestra a continuación. Cabe aclarar que a partir de este punto se utilizará notación en forma escalar, ya que como se mencionó en el apartado anterior y se recalca en este párrafo, se considera que la transferencia de masa sólo se da en dirección normal a la interfase:



$$J_{i,I} = k_{i,I} c_t \Delta x_i \quad (2.36)$$

Es sabido que el flux molar está relacionado con el flux difusivo por la siguiente ecuación:

$$N_i = J_i + c_i u \quad (2.37)$$

donde se contabiliza la contribución difusiva y la contribución convectiva. La ecuación (2.37) también puede ser escrita como:

$$N_i = J_i + x_i N_t \quad (2.38)$$

dado que

$$N_t = \sum_{i=1}^{nc} N_i ; N_i = c_i u \quad (2.39)$$

Por lo tanto la ecuación (2.36) también puede ser expresada como:

$$k_{i,I} = \frac{N_{i,I} - x_{i,I} N_t}{c_t \Delta x_i} \quad (2.40)$$

donde $N_{i,I}$ representa el flux en la interfase (I) y Δx_i es la diferencia de composiciones del componente i entre el seno del líquido y la interfase, respectivamente.

Lobo-Oehmichen (1997) da la siguiente justificación a los coeficientes de transferencia de masa: En muchos casos, debido a la complejidad de la situación física, solo es posible conocer la concentración promedio en dos puntos del sistema de interés, pero no la distancia exacta sobre la cual ocurre el proceso de transporte de masa. En estos casos, el modelo que usa coeficientes de transferencia de masa es de gran utilidad.



A diferencia del coeficiente de difusión, el coeficiente de transferencia de masa no es una propiedad del sistema. La ventaja del modelo del coeficiente de transferencia de masa está en que los diversos efectos que no se conocen (distancia sobre la cual se lleva a cabo la transferencia de masa, efectos de agitación, etc.) se engloban en el parámetro k .

2.3.3 ECUACIONES PARA SISTEMAS MULTICOMPONENTE UTILIZANDO EL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA

En el apartado anterior se dio la definición del coeficiente de transferencia de masa, pero ¿Cómo se determinará la transferencia de masa cuando estamos trabajando con un sistema multicomponente si de antemano sabemos el valor de los coeficientes de transferencia de masa?. Si se toma la ecuación (2.37), y sabiendo que el flux difusivo se representa utilizando (2.36), entonces la ecuación del flux molar se puede escribir como:

$$N_i = k_{i,l} c_i \Delta x_i + x_i N_i \quad (2.41)$$

Para un sistema multicomponente, se puede escribir esta ecuación matricialmente como:

$$(N) = c_i [k^L](\Delta x) + (x) N_i \quad (2.42)$$

La ecuación anterior representa la transferencia de masa a través de la fase líquida. Para la fase de vapor la transferencia de masa a través de esta, se tendría la siguiente ecuación:

$$(N) = c_i [k^V](\Delta y) + (y) N_i \quad (2.43)$$



2.3.4 EL PROBLEMA DEL *BOOTSTRAP*

El cálculo de los fluxes difusivos J_i puede obtenerse a partir del conocimiento de los coeficientes de transferencia de masa $[k]$, y posteriormente también se pueden calcular los fluxes de masa N_i . Sin embargo, el cálculo de los fluxes de masa no es directo debido a que todos los nc fluxes de masa son independientes, no como en el caso de los fluxes difusivos J_i donde solo $nc - 1$ son independientes. Lo anterior nos indica que es necesaria otra pieza importante para calcular los N_i . Usualmente, la forma de esta relación adicional está dictada por el proceso de transferencia de masa que se está tratando. El problema de determinar las N_i a partir de las J_i es llamado el problema del “*bootstrap*” (Taylor y Krishna, 1993). A continuación se presentan algunos casos de importancia práctica.

Contradifusión Equimolar

Esta es una de las aproximaciones más utilizadas y a la cual se recurre más por su sencillez. En este caso, el flux molar total desaparece:

$$N_t = 0 \quad (2.44)$$

y los fluxes molares por componentes N_i son iguales a los correspondientes J_i fluxes molares de difusión de cada componente.

$$N_i = J_i ; \quad N_t = 0 \quad (2.45)$$

esta situación algunas veces es referida como contradifusión equimolar.

Por ejemplo: En un sistema cerrado isobarico tal como podría ser una celda de difusión o tubo Loschmidt, cualquier movimiento de las moléculas de una de las especies en una dirección debe ser exactamente balanceada por el movimiento de las moléculas de



otras especies en la dirección opuesta no existiendo cambio neto en el número de moles $N_i = 0$.

Destilación Multicomponente

La condición $N_i = 0$ en ocasiones se toma como válida para los cálculos de destilación multicomponente. Una mejor aproximación es la siguiente relación:

$$\sum_{i=1}^{nc} N_i \Delta H_{vap,i} = 0 \quad (2.46)$$

donde $\Delta H_{vap,i}$ es el calor latente de vaporización del componente i . Puede verse que si los $\Delta H_{vap,i}$ son iguales el flux total N_i tiende a desaparecer. Cuando N_i no tiende a cero entonces se dan los efectos no equimolares por la gran diferencia que pueden existir en los calores latentes de vaporización.

Relación de Fluxes Especificada

En algunas situaciones es posible especificar la relación del flux molar del componente i con respecto al flujo molar total.

$$N_i = \zeta_i N_t \quad (2.47)$$

donde ζ_i es la relación específica entre los fluxes. La ecuación (2.47) puede ser utilizada para establecer la siguiente relación entre el flux difusivo J_i y el flux molar N_i (a partir de la ecuación (2.38))

$$N_i = \frac{J_i}{\left(1 - \frac{x_i}{\zeta_i}\right)} \quad (2.48)$$



La condensación de mezclas y en los casos en que la estequiometría de la reacción controla la razón de flux son ejemplos donde se puede especificar la relación de flux.

La Difusión de Stefan

Existe un tipo de transferencia de masa en una mezcla donde uno de los componentes tiene un flux cero, este tipo de transferencia de masa es conocida como la difusión de Stefan. A continuación se mencionan algunos casos que ejemplifican este caso:

- La condensación de uno o varios componentes en la presencia de un gas no condensable.
- La evaporación de uno o varios componentes en la presencia de algún gas no condensable.
- La absorción de una o más especies de una mezcla de gases a través de un solvente líquido. Las especies que no se absorben en el líquido tienen un flux cero.

En lo que sigue la especie con flux cero se toma como la especie nc . De la ecuación (2.38) se tiene que:

$$N_{nc} = J_{nc} + x_{nc} N_t = 0 \quad (2.49)$$

entonces, el flux molar total para esta especie está dado por:

$$N_t = -\frac{J_{nc}}{x_{nc}} \quad (2.50)$$

En consecuencia, la relación que permite el cálculo de los fluxes molares de los componentes, incluyendo el componente con flux molar igual a cero es:



$$\begin{aligned}
 N_i &= J_i + x_i N_t = J_i - x_i \frac{J_{nc}}{x_{nc}} \\
 &= \left(1 + \frac{x_i}{x_n}\right) J_i + \frac{x_i}{x_n} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{nc-1} J_k
 \end{aligned}
 \tag{2.51}$$

El Problema del “*Bootstrap*” Generalizado

Las relaciones anteriores entre los fluxes de difusión J_i y los fluxes molares N_i pueden ser expresados de una forma más general de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\sum_{i=1}^{nc} \nu_i N_i = 0
 \tag{2.52}$$

donde ν_i es considerado como el factor de determinancia y sirve para obtener cada uno de los casos anteriormente explicados. Para relacionar N_i y J_i se hace uso de la ecuación (2.38) y se procede con lo siguiente:

$$\nu_i N_i = \nu_i J_i + \nu_i x_i N_t
 \tag{2.53}$$

si se hace la suma de todas las especies se tiene:

$$\sum_{i=1}^{nc} \nu_i J_i + N_t \sum_{i=1}^{nc} \nu_i x_i = 0
 \tag{2.54}$$

por tanto el flux total queda expresado de la siguiente manera:

$$N_t = -\frac{\sum_{i=1}^{nc} \nu_i J_i}{\sum_{i=1}^{nc} \nu_i x_i} = -\sum_{k=1}^{nc-1} A_k J_k
 \tag{2.55}$$



donde los coeficientes A_k son definidos por:

$$A_k = \frac{(v_k - v_{nc})}{\sum_{j=1}^{nc} v_j x_j} \quad (2.56)$$

Finalmente si se sustituye (2.55) en la ecuación (2.38) obtenemos:

$$N_i = -\sum_{k=1}^{nc-1} \beta_{i,k} J_k \quad (2.57)$$

donde $\beta_{i,k}$ se define por:

$$\beta_{i,k} \equiv \delta_{i,k} - x_i A_k \quad (2.58)$$

donde $\delta_{i,k}$ es la delta de Kronecker.

Retomando los casos anteriores la ecuación generalizada toma la siguiente forma de acuerdo a cada caso:

- Para el caso de la contradifusión equimolar se tiene que todas las v_i son iguales:

$$v_i = v_n \quad (N_i = 0) \quad i = 1, 2, \dots, nc - 1 \quad (2.59)$$

y las $\beta_{i,k}$ se reducen a $\delta_{i,k}$.

- Por otro lado para el caso de la destilación no equimolar el conjunto de las v_i son iguales a los calores latentes de vaporización:



$$v_i = \Delta H_{vap,i} \quad i = 1, 2, \dots, nc \quad (2.60)$$

• Para la difusión de Stefan, se tiene que todas las v_i son cero, excepto una la cual toma un valor diferente de cero:

$$v_i = 0 \quad v_{nc} \neq 0 \quad (N_{nc} = 0) \quad (2.61)$$

y la ecuación (2.58) se puede simplificar a:

$$\beta_{i,k} = \delta_{i,k} + \frac{x_i}{x_{nc}} \quad (N_{nc} = 0) \quad (2.62)$$

• Para las situaciones donde la estequiometría de la reacción química controla la razón de flux es preferible proceder un tanto diferente. La ecuación (2.48) puede estar dada por:

$$\beta_{i,k} = \frac{\delta_{i,k}}{1 - \frac{x_i}{\zeta_i}} \quad (2.63)$$



2.3.5 REPRESENTACION MATRICIAL DE LAS ECUACIONES DE FLUX MOLAR EN LA INTERFASE USANDO LA RELACIONES DEL *BOOTSTRAP*

La introducción de la relación del *Bootstrap* ayuda a cerrar el conjunto de ecuaciones que sirven para obtener los fluxes molares de cada componente. La representación de las ecuaciones para el cálculo de los fluxes molares para las fases líquido (2.42) y vapor (2.43) al introducir la condición del *bootstrap* generalizado, en forma matricial para un sistema multicomponente es, respectivamente:

$$(N) = c_i [k^L](\Delta x) + (x) N_i = c_i [\beta^L][k^L](\Delta x) \quad (2.64)$$

$$(N) = c_i [k^V](\Delta y) + (y) N_i = c_i [\beta^V][k^V](\Delta y) \quad (2.65)$$





CAPITULO 3

PROPIEDADES TERMODINAMICAS Y DE TRANSPORTE

El cálculo del flash reactivo a través del modelo de no-equilibrio requiere de propiedades termodinámicas, además de propiedades de transporte. El modelo de no-equilibrio considera que el único lugar donde existe un equilibrio de fases es en la interfase, por ello es necesario hacer cálculos termodinámicos. El modelo de no-equilibrio requiere principalmente del cálculo de los coeficientes de transferencia de masa, estos generalmente se obtienen a través de correlaciones las cuales dependen de propiedades físicas de los componentes así como también de la geometría en la cual se está llevando a cabo la transferencia de masa. En este apartado se mencionan aspectos termodinámicos y las correlaciones utilizadas en este trabajo.

3.1 EQUILIBRIO DE FASES Y PROPIEDADES TERMODINAMICAS

3.1.1 EQUILIBRIO DE FASES

El modelo de no-equilibrio considera que sólo existe equilibrio de fases en la interfase, es decir, en la frontera que divide las fases de vapor y líquido. Por lo tanto, si existe equilibrio de fases se tienen que realizar los cálculos de equilibrios de fases y para esto se requiere del conocimiento de algunas propiedades de las especies que intervienen en el proceso.

Energía Libre de Gibbs

La ecuación de Gibbs está dada como:

$$G = U + PV - TS \quad (3.1)$$

en forma diferencial se tiene que:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (3.2)$$

para un sistema donde sólo se está llevando a cabo trabajo PdV , de la primera ley se tiene:

$$dU = TdS - PdV \quad (3.3)$$

sustituyendo (3.3) en (3.2)

$$dG = VdP - SdT \quad (3.4)$$



Esta es una de las ecuaciones de la termodinámica más importantes, ya que nos dice como la energía libre de Gibbs, y de ahí el equilibrio, varía con respecto a la temperatura y presión.

Por lo tanto, si existe un sistema a T y P constante entonces se tiene que la condición de equilibrio es la siguiente:

$$dG = 0 \quad (3.5)$$

Dependencia de la Presión de la Energía Libre de Gibbs. A temperatura constante tenemos que $dT = 0$, y

$$dG = \underline{V}dP \quad \therefore \quad \underline{V} = \left(\frac{dG}{dP} \right)_T \quad (3.6)$$

para n moles de un gas ideal $PV = nRT$, la ecuación (3.6) se convierte en:

$$dG = nRT \frac{dP}{P} \quad (3.7)$$

para un cambio de presión desde P_A hasta P_B , obtenemos

$$\Delta G = G_B - G_A = nRT \int_{P_A}^{P_B} \frac{dP}{P} \quad (3.8)$$

finalmente

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_B}{P_A} \quad (3.9)$$

Generalmente se relaciona la energía libre de un gas a la energía libre standard o de referencia G° . Esta energía es definida como la energía libre de un mol de gas a una atmósfera de presión P° . Entonces



$$G = G^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (3.10)$$

como P° tiene un valor de una atmósfera, podemos escribir:

$$G = G^\circ + RT \ln \frac{P}{1 \text{ atm}} \quad (3.11)$$

Potencial Químico

El término del potencial químico nace al momento de trabajar con sistemas multicomponente. La energía libre de Gibbs es el punto de partida para la derivación de la ecuación que expresa el equilibrio de fases.

Para una sustancia pura o en un sistema con composición química constante, tenemos

$$dG = \underline{V}dG - SdT \quad (3.12)$$

Para el caso de un sistema multicomponente se tiene que:

$$dG = \underline{V}dG - SdT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_j} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i \quad (3.13)$$

donde el subíndice n_j indica que las cantidades de todos los componentes, excepto el que se está derivando, permanecen constantes. De aquí se puede definir un potencial químico μ_i para el i –ésimo componente como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (3.14)$$



reemplazando la ecuación (3.14) en (3.13)

$$dG = \underline{V}dG - SdT + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i dn_i \quad (3.15)$$

El potencial químico es una propiedad intensiva del sistema.

Para un sistema cerrado de dos fases en equilibrio térmico y presión constante, la ecuación (3.15) se convierte en:

$$dG = \sum_{m=1}^{\pi} \left[\sum_{i=1}^{nc} \mu_i^{(m)} dn_i^{(m)} \right] = 0 \quad (3.16)$$

siendo m cada una de las π fases presentes en el sistema analizado. El balance de materia para un sistema de dos fases puede ser representado como:

$$dn_i^{(1)} = -dn_i^{(2)} \quad (3.17)$$

sustituyendo la ecuación (3.17) en la ecuación (3.16):

$$\left[\sum_{i=1}^{nc} (\mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)}) dn_i^{(2)} \right] = 0 \quad (3.18)$$

haciendo un análisis de la ecuación anterior se puede observar que la única manera para que se cumpla la igualdad es que los potenciales químicos sean iguales en las dos fases, es decir:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} \quad (3.19)$$

Por lo tanto, de la ecuación (3.19) se puede decir que para que un sistema se encuentre en equilibrio de fases, el potencial químico del componente i debe ser el mismo en las fases coexistentes en el sistema analizado.

El Papel de la Fugacidad en el Equilibrio de Fases

Retomando la ecuación (3.11) y observando que para una sustancia pura el potencial químico $\mu_i = \left(\partial G/\partial n_i\right)_{T,P,n_j}$ es simplemente la energía libre molar G/n_i , para un mol de gas se tiene que esta ecuación se escribe como:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{P}{1 \text{ atm}} \quad (3.20)$$

Para el caso de una mezcla de nc componentes con un comportamiento ideal, se considera que cada uno de los componentes fuera único en el sistema que se está tratando, por lo cual la ecuación (3.20) puede expresarse como:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{1 \text{ atm}} \quad (3.21)$$

siendo p_i la presión parcial del componente en la mezcla. Pero ¿Qué sucede cuando las condiciones de presión y temperatura no permiten asegurar que el sistema es ideal? o que la misma complejidad de la mezcla debido a la diferencia de los componentes nos diga que no es ideal. Para ello se hace la introducción de una propiedad termodinámica, la fugacidad. Esta también puede ser llamada como una *presión efectiva* del componente en la mezcla (Pérez Cisneros, 1999). Por tanto la ecuación (3.21) se puede escribir como:

$$\hat{\mu}_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{1 \text{ atm}} \quad (3.22)$$

Para medir que tanta es la desviación con respecto a la ideal se introduce el coeficiente de fugacidad $\hat{\phi}_i$, el cual está definido por la relación entre la presión efectiva y la presión real del componente en la mezcla de gases.



$$\widehat{\phi}_i = \frac{\widehat{f}_i}{p_i} \quad (3.23)$$

La ecuación (3.23) puede ser escrita al introducir la definición anterior.

$$\widehat{\mu}_i = \mu_i^\circ + RT \ln(\widehat{\phi}_i p_i) \quad (3.24)$$

Retomando la ecuación (3.22) y expresándola como:

$$\left[d\widehat{\mu}_i = RT d \ln \widehat{f}_i \right]_T \quad (3.25)$$

Pero, si se trata un sistema de dos fases e integrando (3.25) y recurriendo a (3.19) tenemos:

$$\widehat{\mu}_i^1 - \widehat{\mu}_i^2 = 0 = RT \ln \frac{\widehat{f}_i^1}{\widehat{f}_i^2} \quad (3.26)$$

reordenando se obtiene:

$$\widehat{f}_i^1 = \widehat{f}_i^2 \quad (3.27)$$

Esta igualdad de fugacidades es un criterio de equilibrio de fases a partir de una propiedad que puede ser calculada usando una ecuación de estado, como se mostrará a continuación.

Ecuación de Estado de Peng-Robinson para el Cálculo de la Fugacidad

Tester y Modell (1996) presentan la deducción que se lleva a cabo para encontrar la expresión que permite encontrar la fugacidad de los componentes haciendo uso de

ecuaciones de estado. La deducción se lleva a cabo a través del uso de funciones residuales utilizando la energía libre de Helmholtz.

Para un componente puro la fugacidad se obtiene con:

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln Z + \frac{1}{RT} \int_{\underline{V}}^{\infty} \left[P - \frac{RT}{\underline{V}} \right] d\underline{V} \quad (3.28)$$

donde Z es el factor de compresibilidad, R la constante universal de los gases, T es la temperatura del sistema y P la presión.

Para un sistema multicomponente se tiene que:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_{\underline{V}}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, \underline{V}, n_j} - \frac{RT}{\underline{V}} \right] d\underline{V} - \ln Z \quad (3.29)$$

Se puede observar que ambas ecuaciones requieren de algún tipo de ecuación de estado explícita en la presión, por lo que se recurre al uso de la ecuación de estado de Peng y Robinson (1976). Se escoge esta ecuación debido a que presenta una buena predicción para hidrocarburos. La ecuación de Peng-Robinson se presenta a continuación:

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a(T)}{\underline{V}^2 + 2b\underline{V} - b^2} \quad (3.30)$$

Sustituyendo la ecuación (3.30) en las ecuaciones (3.28) y (3.29) obtenemos las siguientes ecuaciones para un componente puro y para un componente presente en una mezcla, respectivamente:

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right] \quad (3.31)$$



$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{A}{2\sqrt{2B}} \left[\frac{b_i}{b_m} - \frac{2 \sum_{j=1}^{nc} x_j a(T)_{i,j}}{a(T)_m} \right] \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right] + \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B) \quad (3.32)$$

donde x_i es la composición del componente i y Z es el factor de compresibilidad, ambas corresponde a la fase que se esté tratando al igual que los parámetros A y B sólo en el caso de sistemas multicomponente.

Los parámetros de la ecuación de Peng-Robinson para un sistema multicomponente se presentan a continuación:

$$a_i = 0.4572R^2T_{c,i}^2/P_{c,i} \quad (3.33)$$

$$b_i = 0.07780RT_{c,i}/P_{c,i} \quad (3.34)$$

$$\alpha_i = \left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2)(1 - T_{r,i}^{0.5}) \right]^2 \quad (3.35)$$

$$a(T)_i = a_i \alpha_i \quad (3.36)$$

$$a(T)_m = \sum_i \sum_j x_i x_j (a(T)_{i,j}) \quad (3.37)$$

$$a(T)_{i,j} = (1 - \delta_{i,j}) \sqrt{a(T)_i a(T)_j} \quad (3.38)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (3.39)$$

$$A = a(T)_m P/R^2T^2 \quad (3.40)$$

$$B = b_m P / RT \quad (3.41)$$

Para el caso de un sistema con un componente puro A y B se calculan de (3.40) y (3.41), respectivamente y los valores de $a(T)_m$ y b_m se obtienen directamente de (3.33) y (3.34), respectivamente.

3.1.2 PROPIEDADES TERMODINAMICAS

El cálculo del equilibrio de fases a través del modelo $\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V$ utilizando ecuaciones de estado requiere de propiedades críticas y parámetros. Debido a la falta de datos reportados en la literatura para uno o más de los componentes del sistema reactivo que se está tratando, se hace uso del método de contribución de grupos propuesto por Marrero y Gani (2001) para el cálculo de las propiedades requeridas. Los datos críticos requeridos se calcularon haciendo uso del ICAS v. 8.0., también fueron tomados algunos datos que se reportan en el libro de Reid y col. (1987).

Tabla 3.1. Propiedades termodinámicas (Los datos utilizados en este trabajo están sombreados de color gris).

| Componente | Tc (K) | | Pc (Bar) | | ω | | Vc (cm ³ /mol) | | PM | |
|------------------|--------|-------|----------|------|----------|--------|---------------------------|------|--------|---------|
| | ICAS | * | ICAS | * | ICAS | * | ICAS | * | ICAS | * |
| Hexadecano | 723.0 | 722.0 | 14.1855 | 14.1 | 0.724 | 0.742 | 932.57 | | 226.45 | 226.448 |
| DBT | 897.0 | | 39.10132 | | 0.398 | | 511.50 | | 184.26 | |
| Metano | | 190.4 | | 46.0 | | 0.011 | 98.6 | 99.2 | | 16.043 |
| H ₂ | 33.2 | 33.2 | 14.1855 | 13.0 | -0.216 | -0.218 | 64.1 | 65.1 | 2.015 | 2.016 |
| H ₂ S | 373.53 | 373.2 | 89.62196 | 89.4 | 0.0942 | 0.097 | 98.5 | 98.6 | 34.08 | 34.08 |
| BPH | 789.26 | 789.0 | 38.5035 | 38.5 | 0.3654 | 0.372 | 502 | 502 | 154.21 | 154.212 |
| CHB | 744.0 | | 28.7996 | | 0.3783 | | 529 | | 160.26 | |

*Reid y col., 1987

Los parámetros de interacción binaria para la ecuación de estado de Peng-Robinson se obtienen del trabajo de González Villalba (2004), con la excepción del compuesto metano los cuales se obtienen del libro de Sandler (1999).



Tabla 3.2. Factores de interacción binaria para la ecuación de Peng-Robinson.

| | C ₁₆ H ₃₄ | DBT | CH ₄ | H ₂ | H ₂ S | BPH | CHB |
|---------------------------------|---------------------------------|-----------|-----------------|----------------|------------------|-----------|-----|
| C ₁₆ H ₃₄ | 0.0 | 0.003986 | 0.0 | 0.2921 | 0.045 | 0.005571 | 0.0 |
| DBT | 0.00398 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.045 | 0.0003524 | 0.0 |
| CH ₄ | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.08 | 0.0 | 0.0 |
| H ₂ | 0.2921 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.75 | 0.0 | 0.0 |
| H ₂ S | 0.045 | 0.045 | 0.08 | 0.75 | 0.0 | 0.045 | 0.0 |
| BPH | 0.005571 | 0.0003524 | 0.0 | 0.0 | 0.045 | 0.0 | 0.0 |
| CHB | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |

3.2 PROPIEDADES DE TRANSPORTE PARA EL MODELO DE NO-EQUILIBRIO

El conjunto de ecuaciones para el modelo de no-equilibrio hace uso de coeficientes de transferencia de masa (ecuación (2.42)), este es un parámetro que depende directamente de las propiedades de los componentes y de los aspectos físicos del fenómeno: coeficientes de difusión, viscosidad de los componentes, tensión superficial, calores latentes de vaporización, densidad de cada componente, densidad de la mezcla, diseño estructural y mecánico, etc. y sobre todo de la hidrodinámica del flujo.

3.2.1 COEFICIENTES DE DIFUSION

El cálculo de los coeficientes de difusión varía de acuerdo a la fase que se está tratando. Existen diversas correlaciones para cada fase: para el caso de la fase vapor generalmente dependen de la temperatura y presión; y para la fase de líquido depende generalmente de la temperatura, viscosidad, tensión superficial, volúmenes molares y otras propiedades más.

Coefficientes de Difusión para Líquidos

Tiempo atrás se ha tratado la determinación de los coeficientes de difusión, existen muchos trabajos publicados que tratan este tópico. En este trabajo se optó por utilizar la correlación propuesta por Tyn y Calus (1975) debido a que esta presenta una buena predicción para los compuestos que se están ocupando. La correlación se presenta a continuación:

$$D_{AB}^{\circ} = 8.93 \times 10^{-8} \left(\frac{\bar{V}_A}{\bar{V}_B^2} \right)^{1/6} \left(\frac{\mathcal{P}_B}{\mathcal{P}_A} \right)^{0.6} \frac{T}{\mu_B} \quad (3.1)$$

donde D_{AB}° es la difusividad a dilución infinita del componente A en el solvente B y está en cm^2/s ; μ_B es la viscosidad (cP) a la temperatura T (K), \bar{V}_B es el volumen molar del solvente a su punto normal de ebullición en cm^3/mol , \mathcal{P}_A y \mathcal{P}_B son conocidos como *parachor* y están relacionados con:

$$\mathcal{P} = \bar{V} \sigma^{1/4} \quad (3.2)$$

donde σ es la tensión superficial en $\text{dina}/\text{cm} = \text{g}/\text{s}^2 = 10^{-3} \text{ N}/\text{m}^2$ y \bar{V} es el volumen molar en cm^3/mol . Ambos términos medidos a la misma temperatura.

El volumen específico molar al punto normal de ebullición (PNE) también se puede calcular utilizando la correlación de Tyn y Calus obtenida del libro de Reid y col. (1987). El cálculo de este volumen molar al PNE se hace en función del volumen molar crítico.

$$\bar{V}_b = 0.285 V_c^{1.048} \quad (3.3)$$

donde \bar{V}_b y V_c son expresadas en cm^3/mol .



Los efectos de la presión se desprecian en la obtención de los coeficientes de difusión.

Coefficientes de Difusión para la fase vapor

Los coeficientes de difusión para la fase de vapor generalmente se basan en la temperatura y presión del sistema. Las correlaciones generalmente se basan en la teoría de las colisiones y de entre la multiplicidad de estas se escogió la propuesta por Fuller y col. (1969) debido a que es una de las correlaciones que brinda mejores resultados respecto a las otras correlaciones encontradas en la literatura. La correlación es la siguiente:

$$D_{AB} = \frac{1.0 \times 10^{-3} T^{1.75} (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{p \left[\left(\sum_A \varpi_i \right)^{1/3} + \left(\sum_B \varpi_i \right)^{1/3} \right]^2} \quad (3.4)$$

donde T es la temperatura en K; M_A y M_B son los pesos moleculares de las especies; p es la presión en atm; y los ϖ_i 's son los volúmenes atómicos de difusión en cm^3 , y son calculados considerando los átomos presentes en la molécula (Fuller y col., 1969).

Difusividades para una Mezcla Concentrada en la fase Líquida

Existen pocos métodos para la predicción de las difusividades de Maxwell-Stefan en sistemas multicomponente en fase líquida. Estos generalmente han sido una extensión de las propuestas hechas para sistemas binarios. Taylor y Krishna (1993) muestran algunos de los métodos que han sido publicados.

El cálculo de coeficientes de difusividad de mezclas líquidas concentradas para sistemas multicomponente se obtiene de la siguiente manera:

$$D_{i,j} = (D_{i,j}^\circ)^{(1+x_j-x_i)/2} (D_{j,i}^\circ)^{(1+x_i-x_j)/2} \quad (3.5)$$

La ecuación anterior toma en consideración el efecto de las composiciones de la mezcla líquida. Es decir, las difusividades a dilución infinita son extrapoladas a difusividades binarias no diluidas (por medio del efecto de las composiciones).

3.2.2 TENSION SUPERFICIAL

La tensión superficial es una de las propiedades requeridas para el cálculo de los coeficientes de difusión en fase líquida. La mayoría de las correlaciones con una mejor predicción para tensión superficial, están basadas en la teoría de estados correspondientes y en el uso del “*parachor*”; existen otras correlaciones empíricas las cuales son poco precisas. En este trabajo se hace uso de una correlación basada en la teoría de estados correspondientes debido a su buena predicción y a que requiere de propiedades termodinámicas fáciles de encontrar en la literatura. La correlación que se utilizará es la propuesta por Miller y se encuentra en el libro de Reid y col. (1987):

$$\sigma = P_c^{2/3} T_c^{1/3} Q (1 - T_r)^{11/9} \quad (3.6)$$

donde

$$Q = 0.1196 \left[1 + \frac{T \ln(P_c / 1.01325)}{1 - T_{b_r}} \right] - 0.279 \quad (3.7)$$

la temperatura reducida está dada por $T_r = T/T_c$, T_c es la temperatura crítica, T es la temperatura del sistema, T_{b_r} está dada por la relación de T_b/T_c , donde T_b es la temperatura a su punto normal de ebullición.



3.2.3 VISCOSIDAD DE LIQUIDOS PUROS

La viscosidad es otra de las propiedades utilizadas en el cálculo de los coeficientes de difusión. Se trató de encontrar una correlación que abarcara todos los componentes y el intervalo de temperatura utilizado en las simulaciones hechas en este trabajo, pero no todas comprendían estos aspectos debido a la gran diferencia en las propiedades (volatilidad) de los componentes. Se hizo una comparación entre las correlaciones encontradas y no se observó gran diferencia entre sus predicciones. Se escogió la correlación ajustada de los datos proporcionados por el simulador ASPEN Plus v. 11.1, el ajuste se hizo utilizando el paquete ICAS v. 8.0. Los parámetros de ajuste y la ecuación son los siguientes:

Intervalo de Temperatura: 300 – 750 K

$$\mu_{L,i} = \exp(a1 + b1/T + c1 \ln T + d1T^2) \quad (3.8)$$

Tabla 3.3. Coeficientes para la correlación de viscosidad de componentes puros en la fase líquida.

| | a1 | b1 | c1 | d1 | Error % |
|------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|---------|
| Hexadecano | -7.63546624E01 | 3.22015234E03 | 1.16571817E01 | -1.57707114E-05 | 3.22 |
| DBT | -6.85491443E00 | 3.46314019E02 | 1.03284173E00 | -3.93740762E-06 | 0.30 |
| Metano | 1.42925911E02 | -9.54045521E03 | -2.05891478E01 | 1.10386525E-05 | 4.20 |
| H2S | -2.03731057E02 | 1.28345776E04 | 2.79659467E01 | 3.30664769E-09 | 0.01 |
| BPH | -2.469283103E01 | 1.07141347E03 | 3.74678341E00 | -7.53586685E-06 | 0.92 |
| CHB | -3.254409001E01 | 1.38954615E03 | 4.93440656E00 | -8.94895851E-06 | 1.20 |

3.2.4 COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA

El cálculo de los coeficientes de transferencia de masa es una de las partes más importantes en el modelo de no-equilibrio. Es este trabajo se utiliza la correlación de Bravo y col. (1985) para hacer la predicción de los coeficientes de transferencia de masa para empaques estructurados (tipo Sulzer BX).

Los parámetros requeridos para el cálculo de los coeficientes de transferencia son los siguientes:

| | | |
|---|---------------|-------------------------|
| Superficie específica del empaque | a_p | m^2/m^3 |
| Altura del Crimp (altura del triángulo) | h | mm |
| Base del canal | B | mm |
| Lado del canal | S | mm |
| Fracción de vacío | ε | – |
| Angulo del canal | θ | ° |
| Diámetro de la columna | d_c | m |
| Densidad total en la fase vapor | ρ_i^v | kg/m^3 |
| Densidad total en la fase líquida | ρ_i^L | kg/m^3 |

El cálculo de los coeficientes de transferencia de masa se hace utilizando la siguiente metodología:

Primero, se define el diámetro equivalente del canal:

$$d_{eq} = Bh \left[1/(B + 2S) + 1/2S \right] \quad (3.9)$$

Posteriormente se calcula la velocidad de flujo efectiva para la fase de vapor a través del canal utilizando la siguiente ecuación:

$$U_{v,eff} = VM^v / (A_i \rho_i^v \varepsilon \text{sen}\theta) \quad (3.10)$$

Para el caso de la fase líquida, la velocidad efectiva está basada en la relación de la película cayendo en régimen laminar.

$$U_{L,eff} = (3\zeta/2\rho_L)(\rho_L^2 g/3\mu_L \zeta)^{0.333} \quad (3.11)$$

donde ζ esta definida por $\zeta = LM^L / (PA_i^2)$.



Los coeficientes de transferencia de masa en las fases de líquido y vapor son calculados usando las siguientes relaciones:

Para el caso de los coeficientes de transferencia de masa en la fase vapor tenemos que:

$$\kappa_{i,j}^v = Sh_{i,j} \mathcal{D}_{i,j}^v / d_{eq} \quad (3.12)$$

donde el número de Sherwood está representado por:

$$Sh_{i,j} = 0.0328 \text{ Re}^{0.8} Sc_{i,j}^{0.333} \quad (3.13)$$

el número de Schmidt y Reynolds para la fase vapor son definidos por:

$$Sc_{i,j} = \mu^v / \rho^v \mathcal{D}_{i,j}^v \quad (3.14)$$

$$\text{Re} = d_{eq} \rho^v (U_{v,eff} + U_{L,eff}) / \mu^v \quad (3.15)$$

Los coeficientes de transferencia de masa en la fase líquida se obtienen con:

$$\kappa_{i,j}^L = 2 \left[\mathcal{D}_{i,j}^L U_{L,eff} / (3.1416S) \right]^{-0.5} \quad (3.16)$$

La matriz de resistencias $[R]_r$ a la transferencia de masa está dada por las siguientes ecuaciones:

$$R_{i,i} = \frac{W_i}{\kappa_{i,n}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{nc} \frac{W_k}{\kappa_{i,k}} \quad (3.17)$$

$$R_{i,j} = -w_i \left(\frac{1}{\kappa_{i,j}} - \frac{1}{\kappa_{i,nc}} \right) \quad (3.18)$$

donde w_i representa la fracción molar y los $\kappa_{i,j}$ son los coeficientes de transferencia de masa binarios para la fase respectiva.

Los coeficientes de transferencia de masa para las distintas fases están dados por:

$$[k^\pi] = [R]^{-1} \quad (3.19)$$

La matriz de coeficientes de transferencia de masa tiene una dimensión de $nc - 1 \times nc - 1$.

3.2.5 VISCOSIDAD DE MEZCLA EN LA FASE VAPOR

La metodología para la obtención de la viscosidad de la mezcla en la fase de vapor se obtuvo utilizando la correlación de Chung y col. (1984). La ventaja de esta correlación, además de dar una buena predicción, es que se basa en el uso de propiedades que pueden ser encontradas más fácilmente en comparación a los datos necesarios en otras correlaciones. Esta correlación está reportada en el libro de Reid y col. (1987). La expresión utilizada para el cálculo de la viscosidad de la mezcla en la fase vapor es la siguiente:

$$\eta_m = \frac{26.69 F_{cm} (M_m T)^{1/2}}{\sigma_m^2 \Omega_{vm}} \quad (3.20)$$

Los términos incluidos en la ecuación (3.20) se obtienen de la siguiente forma:

Diámetro molecular

$$\sigma_{ii} = \sigma_i = 0.809 V_{ci}^{1/3} \quad (3.21)$$



$$\sigma_{ij} = \xi_{ij} (\sigma_i \sigma_j)^{1/2} \quad (3.22)$$

$$\sigma_m^3 = \sum_i \sum_j y_i y_j \sigma_{ij}^3 \quad (3.23)$$

$$\frac{\varepsilon_{ii}}{k} = \frac{\varepsilon_i}{k} = \frac{T_{ci}}{1.2593} \quad (3.24)$$

$$\frac{\varepsilon_{ij}}{k} = \zeta_{ij} \left(\frac{\varepsilon_i}{k} \frac{\varepsilon_j}{k} \right)^{1/2} ; \zeta_{ij} \rightarrow 1 \quad (3.25)$$

$$\left(\frac{\varepsilon}{k} \right)_m = \frac{\sum_i \sum_j y_i y_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k} \right) \sigma_{ij}^3}{\sigma_m^3} \quad (3.26)$$

Peso molecular

$$M_{ij} = \frac{2M_i M_j}{M_i + M_j} \quad (3.27)$$

$$M_m = \left[\frac{\sum_i \sum_j y_i y_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k} \right) \sigma_{ij}^2 M_{ij}^{1/2}}{\left(\frac{\varepsilon}{k} \right)_m \sigma_m^2} \right]^2 \quad (3.28)$$

Factor Acentrico

$$\omega_{ii} = \omega_i \quad (3.29)$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad (3.30)$$



$$\omega_m = \frac{\sum_i \sum_j y_i y_j \omega_{ij} \sigma_{ij}^3}{\sigma_m^3} \quad (3.31)$$

Momento dipolar

$$\mu_m^4 = \sigma_m^3 \sum_i \sum_j \left(\frac{y_i y_j \mu_i^2 \mu_j^2}{\sigma_{ij}^3} \right) \quad (3.32)$$

Volumen crítico de mezcla

$$V_{cm} = \left(\frac{\sigma_m}{0.809} \right)^3 \quad (3.33)$$

Temperatura crítica de la mezcla

$$T_{cm} = 1.2593 \left(\frac{\varepsilon}{k} \right)_m \quad (3.34)$$

Factor de corrección polar (factor de asociación)

$$\kappa_m = \sum_i \sum_j y_i y_j \kappa_{ij} \quad (3.35)$$

El término F_{cm} mide la forma de las moléculas y polaridad en mezclas diluidas, y está definido por:

$$F_{cm} = 1 - 0.275\omega_m + 0.059035\mu_{rm}^4 + \kappa_m \quad (3.36)$$

donde μ_{rm} está dado por:

$$\mu_{rm} = \frac{131.3\mu_m}{(V_{cm} T_{cm})^{1/2}} \quad (3.37)$$



Integral de colisión

$$\Omega_{vm} = \left[1.16145(T_m^*)^{-0.14874} \right] + 0.52487 \left[\exp(-0.77320T_m^*) \right] + 2.16178 \left[\exp(-2.43787T_m^*) \right] \quad (3.38)$$

donde

$$T_m^* = \frac{T}{\left(\frac{\varepsilon}{k} \right)_m} \quad (3.39)$$

3.2.6 VISCOSIDAD DE MEZCLA EN LA FASE LIQUIDA

La viscosidad de la mezcla en la fase líquida es una de las propiedades requeridas para el cálculo de los coeficientes de transferencia masa. Para ello también se ha recurrido a las correlaciones publicadas en la literatura.

Basados en la teoría de estados correspondientes para el tratamiento de los factores de compresibilidad de mezclas, Teja y Rice (1981) propusieron la siguiente correlación para la viscosidad de mezcla en fase líquida:

$$\ln(\mu_{ml} \varepsilon_{ml}) = x_1 \ln(\mu_L \varepsilon)_1 + x_2 \ln(\mu_L \varepsilon)_2 \quad (3.40)$$

donde x_1 y x_2 es la fracción molar y las μ_L son las viscosidades de los componentes puros más abundantes en la mezcla.

Los datos necesarios para el cálculo de la viscosidad de la mezcla se obtienen de la siguiente manera:

Volumen molar de la mezcla a su PNE.



$$V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{c_{ij}} \quad (3.41)$$

Temperatura crítica de la mezcla

$$T_{cm} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j T_{c_{ij}} V_{c_{ij}}}{V_{cm}} \quad (3.42)$$

Peso molecular de la mezcla

$$M_m = \sum_i x_i M_i \quad (3.43)$$

La viscosidad inversa como es llamada por Reid y col. (1987) está dada por:

$$\varepsilon_m = \frac{V_{cm}^{2/3}}{(T_{cm} M_m)^{1/2}} \quad (3.44)$$

3.2.7 ENTALPIAS DE EVAPORIZACION

Reid y col. (1987) presentan el trabajo llevado a cabo por Pitzer y col. (1955) en el cual muestran que la entalpía de evaporización ΔH_v puede ser relacionada con T , T_r y ω por una expansión similar a la utilizada para estimar factores de compresibilidad, de la siguiente manera:

$$\frac{\Delta H_{vap}}{T} = \Delta S_v^{(0)} + \omega \Delta S_v^{(1)} \quad (3.45)$$



donde $\Delta S_v^{(0)}$ y $\Delta S_v^{(1)}$ son expresadas en unidades de entropías, por ejemplo, $J/(\text{mol} \cdot \text{K})$, y son funciones solo de la T_r . Multiplicando la ecuación anterior por T_r/R tenemos que:

$$\frac{\Delta H_v}{RT_c} = \frac{T_r}{R} (\Delta S_v^{(0)} + \omega \Delta S_v^{(1)}) \quad (3.46)$$

Así, $\Delta H_v/RT_c$ sólo es función de ω y T_r . De las funciones tabuladas de $\Delta S_v^{(0)}$ y $\Delta S_v^{(1)}$ dadas por Pitzer y col. (1955) y posteriormente extendidas para bajas temperaturas reducidas por Carruth y Kobayashi (1972). La representación analítica de estos datos se aproxima con la siguiente correlación:

$$\frac{\Delta H_v}{RT_c} = 7.08(1 - T_r)^{0.354} + 10.95\omega(1 - T_r)^{0.456} \quad (3.47)$$





CAPITULO 4

FLASH REACTIVO

Un flash reactivo consiste principalmente en una unidad en la cual se lleva a cabo una reacción y una separación simultáneamente. La separación se lleva a cabo por medio de la adición de energía a la unidad, provocando la vaporización instantánea de los componentes más volátiles que se encuentran presentes en la mezcla que se está tratando.

El flash reactivo puede ser modelado como un sistema en equilibrio (equilibrio físico y químico simultáneo); equilibrio físico con reacción cinéticamente controlada; o como un sistema en no-equilibrio (considerando los fenómenos de transporte más la reacción cinéticamente controlada).

El flash reactivo que se trata en este trabajo se puede visualizar como una etapa reactiva en la cual entran dos alimentaciones a contracorriente; una fase líquida, que alimenta n-hexadecano y el compuesto azufrado, y otra fase vapor que alimenta metano e hidrógeno. La alimentación en la fase líquida se considera como una mezcla idealizada de

diesel, donde el n-hexadecano representa el solvente y el DBT el componente azufrado presente en la mezcla. Para el caso de la alimentación en fase vapor, el metano funciona como acarreador del hidrógeno el cual reacciona con el DBT para llevar a cabo la HDS profunda del diesel.

La etapa está rellena con empaque estructurado (tipo Sulzer BX) y el catalizador sólido (Co-Mo) se encuentra entre las hojas de los empaques en forma de sandwich, como se observa en la Figura 4.1. La reacción química se lleva a cabo dentro del tanque flash simultáneamente con la separación de los componentes presentes. Se considera que la operación ocurre isotérmicamente (se desprecian los efectos de transferencia de calor en la interfase) y en estado estacionario. El proceso se modela considerando un proceso cinéticamente controlado y la reacción se trata de un modo pseudohomogéneo; es decir, se considera que la difusión catalítica (intrapartícula) y la reacción son agrupadas en un término global de reacción, donde sólo es necesario conocer la cantidad de catalizador y su actividad. Se considera también que toda la superficie del catalizador está activa.

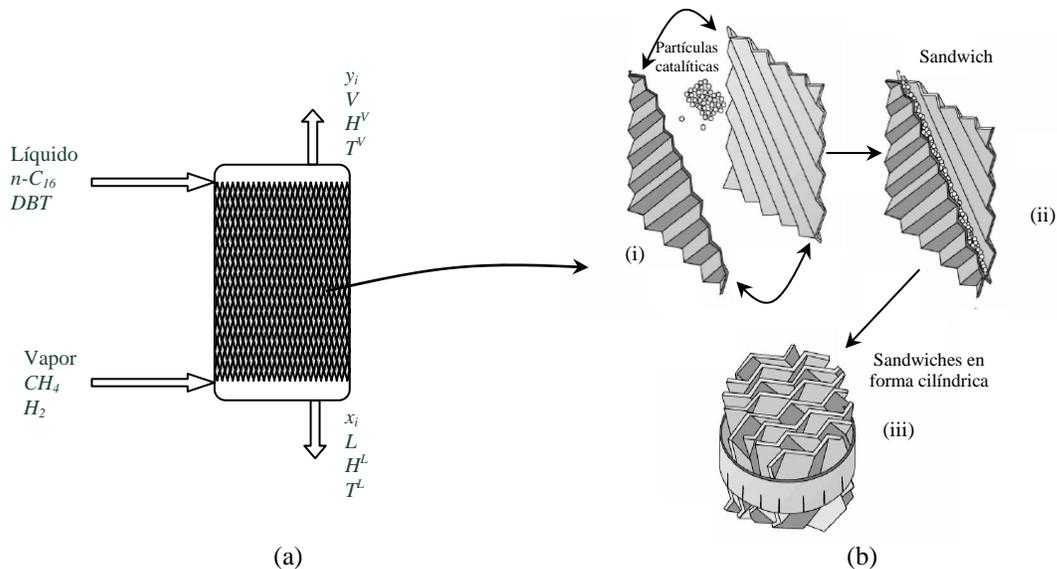


Figura 4.1. (a) Ilustración del flash reactivo; (b) Estructura de los empaques catalíticos en forma de sandwiches. (i) Catalizador compactado entre dos hojas de láminas corrugadas. (ii) Las dos láminas son unidas. (iii) Los elementos en forma de sandwich son arreglados en forma cilíndrica (Taylor y Krishna, 2000).

Es importante explicar el aspecto mecánico que se considera en este trabajo con respecto a la suposición de que las partículas catalíticas están envueltas entre hojas de láminas corrugadas. La ventaja de este tipo de estructuras catalíticas en forma de sandwich sobre otro tipo de configuración (forma de balas) dentro de una etapa de separación es con respecto a la distribución radial del líquido (Taylor y Krishna, 2000). La dispersión radial es deseable desde el punto de vista práctico en una etapa de reacción-separación empacada.

4.1 FLASH REACTIVO A TRAVES DEL MODELO DE EQUILIBRIO

4.1.1 ANALISIS DE VARIABLES

El flash reactivo es la unidad más básica de los procesos de reacción-separación. González Villalba (2004) desarrolló un estudio básico de la HDS profunda del diesel modelando un flash reactivo en equilibrio de fases, con una sola alimentación. La metodología de cómputo utilizada ha sido presentada por Sandler (1999), con la diferencia de que González Villalba (2004) modifica esta metodología y la adecua para una separación y reacción simultánea; también se presenta en este último trabajo un buen análisis de variables para posteriormente llevar a cabo la simulación.

Pero ¿Qué sucedería si tuviéramos 2 alimentaciones en lugar de 1? ¿Cómo sería el análisis de variables?. En la Figura 4.2 se ilustra una unidad de reacción-separación en equilibrio de fases con dos alimentaciones, una en fase líquida y otra en fase vapor. La reacción química se lleva a cabo en la pseudofase (formada por la fase líquida y la cantidad de catalizador en el lecho) y la separación se lleva a cabo debido a las condiciones de presión y temperatura presentes en la unidad. En el caso de una reacción heterogénea, la cantidad de catalizador es especificada en la variable H .

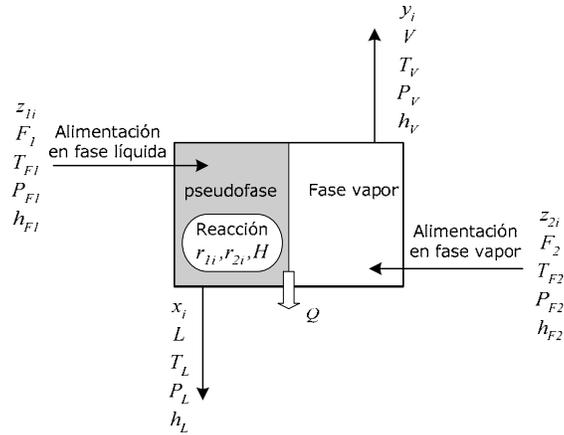


Figura 4.2. Flash reactivo con dos alimentaciones en equilibrio de fases.

Las variables intensivas involucradas en el proceso de reacción-separación son las siguientes: $\mathcal{N} = T_{F1}, P_{F1}, T_{F2}, P_{F2}, T_V, P_V, T_L, P_L, Q, z_{1i}, z_{2i}, x_i, y_i, L, V, F_1, F_2, H, r_{1i}$ y r_{2i} . El número de variables independientes es $6NC+14$. El número de ecuaciones independientes se presentan en la tabla 4.1:

Tabla 4.1. Sistema de ecuaciones para la solución de un flash reactivo en equilibrio de fases.

| Tipo de Ecuación | Ecuación | Número de ecuaciones |
|--|---|----------------------|
| Balance de masa global | $F_1 + F_2 + H \sum_{j=1}^{nr} \sum_{i=1}^{nc} (v_{i,j} / v_{s,j}) r_j = V + L$ (4.1) | 1 |
| Balance de masa por componentes | $F_1 z_{1i} + F_2 z_{2i} + H \sum_{j=1}^{nr} (v_{i,j} / v_{s,j}) r_j = Vy_i + Lx_i$ (4.2) | NC-1 |
| Equilibrio Térmico | $T_L = T_V$ (4.3) | 1 |
| Equilibrio Mecánico | $P_L = P_V$ (4.4) | 1 |
| Equilibrio de fases | $y_i = K_i x_i$ (4.5) | NC |
| Suma de fracciones mol en la fase líquida | $\sum_{i=1}^{nc} x_i = 1.0$ (4.6) | 1 |
| Suma de fracciones mol en la fase de vapor | $\sum_{i=1}^{nc} y_i = 1.0$ (4.7) | 1 |
| Suma de fracciones mol en la alimentación 1 (fase líquida) | $\sum_{i=1}^{nc} z_{1i} = 1.0$ (4.8) | 1 |



| | | | |
|--|---|--------|---------|
| Suma de fracciones mol en la alimentación 1 (fase vapor) | $\sum_{i=1}^{nc} z_{2i} = 1.0$ | (4.9) | 1 |
| Balance de energía | $F_1 h_{F1} + F_2 h_{F2} = V h_V + L h_L + Q$ | (4.10) | 1 |
| Velocidad de reacción 1 | $r_{1i} = r_{1i}(x_i, T)$ | (4.11) | NC |
| Velocidad de reacción 2 | $r_{2i} = r_{2i}(x_i, T)$ | (4.12) | NC |
| | | | 4NC + 7 |

El número de grados de libertad está definido por la siguiente ecuación:

$$F = V - E = (6NC + 14) - (4NC + 7) = 2NC + 7$$

Del análisis de grados de libertad se tienen lo siguiente: 2NC-2 corresponde a las fracciones mol de cada alimentación a la etapa de separación. Las otras 9 variables a especificar son las siguientes: T_{F1} , P_{F1} , T_{F2} , P_{F2} , F_1 y F_2 que corresponden la alimentación y T , H y P a la etapa de reacción-separación. Las especificaciones que se hicieron anteriormente corresponden a la de una etapa de reacción-separación que está operando de manera isotérmica.

4.1.2 METODOLOGIA PARA LA SOLUCION DE UN FLASH REACTIVO EN EQUILIBRIO

De las metodologías más recurridas para el cálculo de un flash es la de Rachford y Rice y puede encontrarse en la literatura de Seader y Henley (1998). Pero en este trabajo se consideran dos alimentaciones y se lleva a cabo una reacción química de manera simultánea con la separación. Por lo tanto se debe de reformular la metodología para estas nuevas especificaciones.

Del balance global (4.1) despejamos L y obtenemos



$$L = F_1 + F_2 - V + H \sum_{j=1}^{nr} \sum_{i=1}^{nc} (v_{i,j} / v_{s,j}) r_j \quad (4.13)$$

La ecuación (4.13) se sustituye en el balance por componente (4.2)

$$F_1 z_{1i} + F_2 z_{2i} + H \sum_{j=1}^{nr} (v_{i,j} / v_{s,j}) r_j = V y_i + \left(F_1 + F_2 - V + H \sum_{j=1}^{nr} \sum_{i=1}^{nc} (v_{i,j} / v_{s,j}) r_j \right) x_i \quad (4.14)$$

De aquí se puede definir la fracción vaporizada, variable que indica la fracción del flujo total de alimentación que sale como flujo de vapor de la etapa en cuestión:

$$\psi = \frac{V}{F_1 + F_2} = \frac{V}{F_{Total}} \quad (4.15)$$

De la ecuación (4.15) se despeja la variable F_2 :

$$F_2 = \frac{V}{\psi} - F_1 \quad (4.16)$$

Substituyendo (4.16) y (4.5) en (4.14) y despejando x_i se tiene lo siguiente:

$$F_1 z_{1i} + \left(\frac{V}{\psi} - F_1 \right) z_{2i} + H \sum_{j=1}^{nr} (v_{i,j} / v_{s,j}) r_j = V K_i x_i + \left(F_1 + \left(\frac{V}{\psi} - F_1 \right) - V + H \sum_{j=1}^{nr} \sum_{i=1}^{nc} (v_{i,j} / v_{s,j}) r_j \right) x_i \quad (4.17)$$

$$F_1 (z_{1i} - z_{2i}) + z_{2i} \frac{V}{\psi} + H \sum_{j=1}^{nr} (v_{i,j} / v_{s,j}) r_j = V K_i x_i + \left(\left(\frac{1}{\psi} - 1 \right) V + H \sum_{j=1}^{nr} \sum_{i=1}^{nc} (v_{i,j} / v_{s,j}) r_j \right) x_i$$

$$x_i = \left(\frac{F_1 (z_{1i} - z_{2i}) + z_{2i} \frac{V}{\psi} + H \sum_{j=1}^{nr} (v_{i,j} / v_{s,j}) r_j}{V K_i + \left(\left(\frac{1}{\psi} - 1 \right) V + H \sum_{j=1}^{nr} \sum_{i=1}^{nc} (v_{i,j} / v_{s,j}) r_j \right)} \right) * \frac{\frac{1}{F_1 + F_2}}{\frac{1}{F_1 + F_2}}$$

$$x_i = \frac{\frac{F_1}{F_1 + F_2} (z_{1i} - z_{2i}) + z_{2i} + \frac{H}{F_1 + F_2} \sum_{j=1}^{nr} (v_{i,j} / v_{s,j}) r_j}{\psi K_i + \left(\left(\frac{1}{\psi} - 1 \right) \psi + \frac{H}{F_1 + F_2} \sum_{j=1}^{nr} \sum_{i=1}^{nc} (v_{i,j} / v_{s,j}) r_j \right)}$$

$$x_i = \frac{\frac{F_1}{F_1 + F_2} (z_{1i} - z_{2i}) + z_{2i} + \frac{H}{F_1 + F_2} \sum_{j=1}^{nr} (v_{i,j} / v_{s,j}) r_j}{\psi K_i + \left((1 - \psi) + \frac{H}{F_1 + F_2} \sum_{j=1}^{nr} \sum_{i=1}^{nc} (v_{i,j} / v_{s,j}) r_j \right)}$$

$$x_i = \frac{\frac{F_1}{F_1 + F_2} (z_{1i} - z_{2i}) + z_{2i} + \frac{H}{F_1 + F_2} \sum_{j=1}^{nr} (v_{i,j} / v_{s,j}) r_j}{\psi (K_i - 1) + 1 + \frac{H}{F_1 + F_2} \sum_{j=1}^{nr} \sum_{i=1}^{nc} (v_{i,j} / v_{s,j}) r_j} \quad (4.18)$$

Con la ecuación (4.18) obtenemos las fracciones mol en la pseudofase. Para obtener las fracciones mol en la fase vapor utilizamos la ecuación (4.5).

La ecuación para el cálculo de la incógnita ψ se obtiene combinando la ecuación (4.5), (4.18), y (4.6) y (4.7) de la siguiente manera $\sum_{i=1}^{nc} y_i - \sum_{i=1}^{nc} x_i = 0$:

$$\sum_{i=1}^{nc} (y_i - x_i) = 0$$

$$\sum_{i=1}^c \left(y_i - \frac{\frac{F_1}{F_1 + F_2} (z_{1i} - z_{2i}) + z_{2i} + \frac{H}{F_1 + F_2} \sum_{j=1}^{NR} (v_{i,j} / v_{s,j}) r_j}{\psi (K_i - 1) + 1 + \frac{H}{F_1 + F_2} \sum_{j=1}^{NR} \sum_{i=1}^c (v_{i,j} / v_{s,j}) r_j} \right) = 0$$

$$\sum_{i=1}^c (K_i x_i - x_i) = 0$$

$$\sum_{i=1}^C \frac{\left(\frac{F_1}{F_1 + F_2} (z_{1i} - z_{2i}) + z_{2i} + \frac{H}{F_1 + F_2} \sum_{j=1}^{NR} (v_{i,j} / v_{S,j}) r_j \right) (K_i - 1)}{\psi (K_i - 1) + 1 + \frac{H}{F_1 + F_2} \sum_{j=1}^{NR} \sum_{i=1}^C (v_{i,j} / v_{S,j}) r_j} = 0 \quad (4.19)$$

Para encontrar el valor de ψ en la ecuación (4.19), se puede aplicar la metodología de Newton-Raphson u otro método numérico.

En la ecuación (4.19) se puede observar que se consideran reacciones que no tengan el mismo coeficiente estequiométrico para todos los componentes, es decir, que no son reacciones equimolares. También toma en consideración la cantidad de catalizador (para el caso de reacciones heterogéneas) o el volumen de retención (reacciones homogéneas).

En la Figura 4.3 se muestra el diagrama de flujo para resolver un flash reactivo operando en equilibrio de fases con la metodología de Rachford y Rice (1952) modificada para dos alimentaciones.

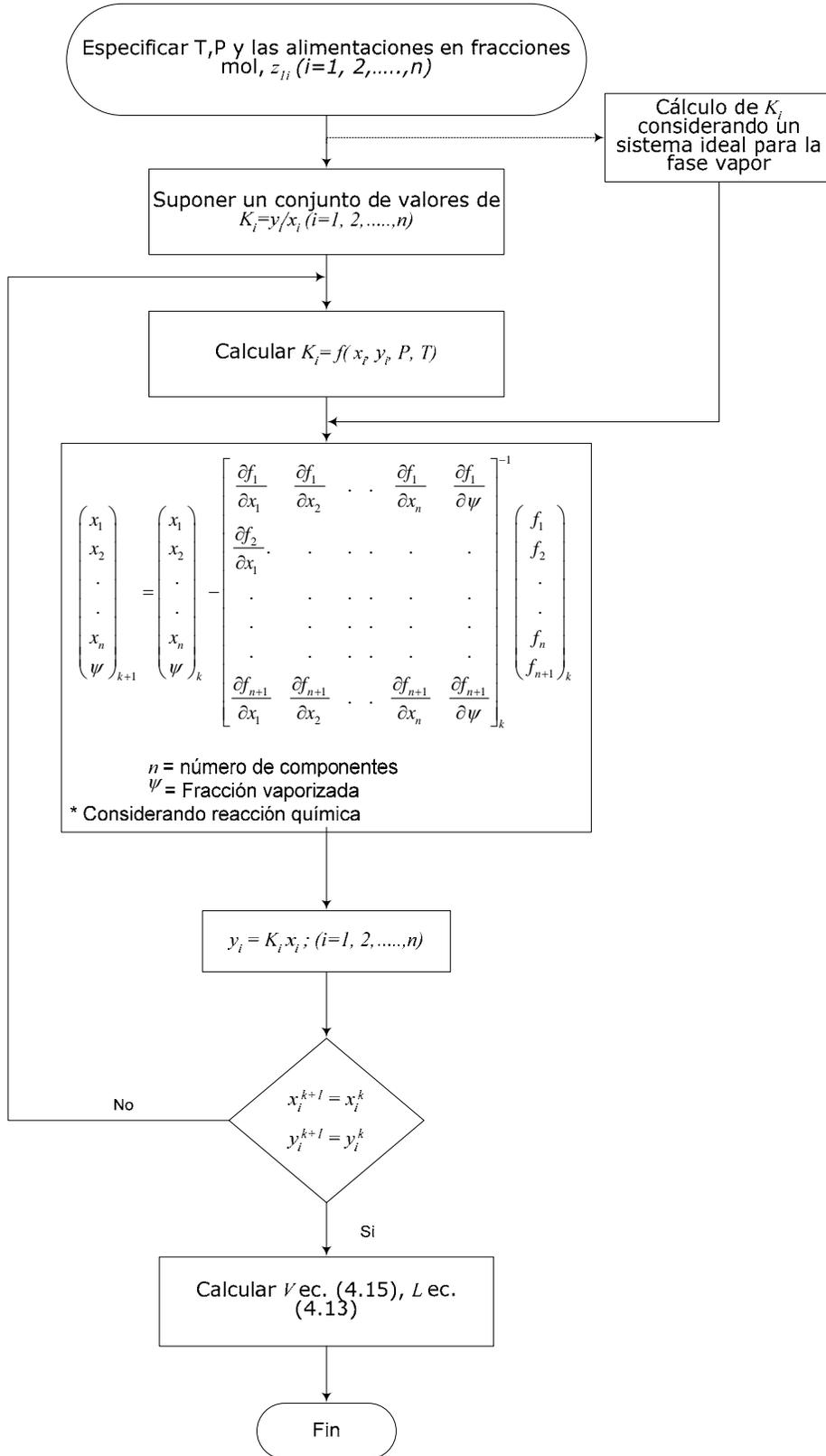


Figura 4.3. Diagrama de flujo para la solución de flash reactivo a través del modelo de equilibrio de fases

4.2 FLASH REACTIVO A TRAVÉS DEL MODELO DE NO-EQUILIBRIO

La principal diferencia entre los modelos de equilibrio y no-equilibrio radica en que los modelos de equilibrio hacen uso de los balances de masa considerando a la etapa como un todo; mientras que en el modelo de no-equilibrio, las ecuaciones de balance de masa se establecen para cada fase. El modelo de no-equilibrio usa las ecuaciones de equilibrio sólo para relacionar las composiciones de las fases que rodean a la interfase.

4.2.1 ANALISIS DE VARIABLES PARA UN FLASH REACTIVO EN NO-EQUILIBRIO

Para este modelo, el análisis de grados de libertad no se encuentra en la literatura como en el caso de los modelos de equilibrio de fases. En la siguiente Figura 4.4 se muestra la representación de una etapa con reacción y separación simultánea en no-equilibrio.

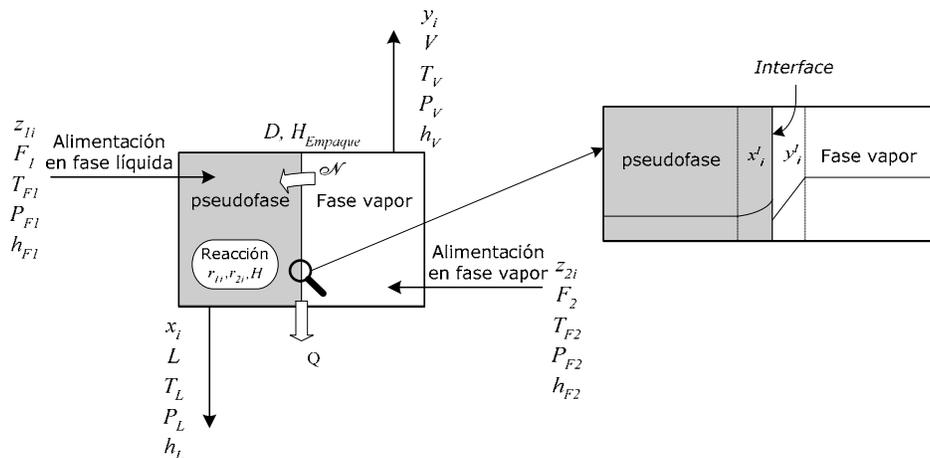


Figura 4.4. Flash reactivo con dos alimentaciones en no-equilibrio.

En el modelo de no-equilibrio también se considera que la reacción química se lleva a cabo en la pseudofase (formada por la fase líquida y la cantidad de catalizador en el lecho). Este modelo requiere de especificaciones adicionales a las requeridas para el

modelo de equilibrio debido a que este toma en consideración las dimensiones y estructura interna de la etapa (tipo de empaque, tamaño, etc.), las cuales son requeridas para el cálculo adecuado de los coeficientes de transferencia de masa.

Las variables involucradas en el proceso de reacción-separación a través del modelo de no-equilibrio pueden observarse en la Figura 4.4 y son: $\mathcal{V} = T_{F1}, P_{F1}, T_{F2}, P_{F2}, T_V, P_V, T_L, P_L, z_{1i}, z_{2i}, x_i, y_i, x_i^l, y_i^l, \mathcal{N}_i, L, V, F_1, F_2, H, r_{1i}, r_{2i}, D$ y $H_{Empaque}$. El número de variables es igual a $9NC + 15$.

Las ecuaciones utilizadas en el modelo se presentan en la tabla 4.2:

Tabla 4.2. Sistema de ecuaciones para un flash reactivo isotérmico en no-equilibrio.

| Tipo de Ecuación | Ecuación | Número de ecuaciones |
|---|---|----------------------|
| Balance de masa global en la fase vapor | $M_i^v \equiv V - F^v + \mathcal{N}_i^v = 0$ (4.20) | 1 |
| Balance de masa por componentes en la fase vapor | $M_i^v \equiv Vy_i - F^v z_{2i} + \mathcal{N}_i^v = 0$ (4.21) | NC-1 |
| Balance de masa global en la fase líquida | $M_i^l \equiv L - F^l - \mathcal{N}_i^l - H \sum_{k=1}^{nr} \sum_{i=1}^{nc} (v_{i,k} / v_{s,k}) r_k = 0$ (4.22) | 1 |
| Balance de masa por componentes en la fase líquida | $M_i^l \equiv Lx_i - F^l z_{1i} - \mathcal{N}_i^l - H \sum_{k=1}^{nr} (v_{i,k} / v_{s,k}) r_k = 0$ (4.23) | NC-1 |
| Equilibrio de fases en la interfase | $E_i^l \equiv K_i^l x_i^l - y_i^l = 0$ (4.24) | NC |
| Equilibrio Térmico | $E^T \equiv T_V - T_L = 0$ (4.25) | 1 |
| Equilibrio Mecánico | $E^M \equiv P_V - P_L = 0$ (4.26) | 1 |
| Suma de composiciones en la fase de vapor en la interfase | $S^{vI} \equiv \sum_{i=1}^{nc} y_i^l - 1 = 0$ (4.27) | 1 |
| Suma de composiciones en la fase líquida en la interfase | $S^{lI} \equiv \sum_{i=1}^{nc} x_i^l - 1 = 0$ (4.28) | 1 |
| Suma de composiciones en la fase líquida en el seno | $S^L \equiv \sum_{i=1}^{nc} x_i - 1 = 0$ (4.29) | 1 |
| Suma de composiciones en la fase vapor en el seno | $S^V \equiv \sum_{i=1}^{nc} y_i - 1 = 0$ (4.30) | 1 |



| | | | |
|---|--|--------|------|
| Suma de composiciones en la alimentación en la fase líquido | $S^{z_1} \equiv \sum_{i=1}^{nc} z_{1i} - 1 = 0$ | (4.31) | 1 |
| Suma de composiciones en la alimentación en la fase vapor | $S^{z_2} \equiv \sum_{i=1}^{nc} z_{2i} - 1 = 0$ | (4.32) | 1 |
| Ecuaciones de transporte fase líquida | $R_i^L \equiv (\mathcal{N}^L) - (\mathcal{N}) = 0$ | (4.33) | NC-1 |
| Ecuaciones de transporte fase vapor | $R_i^V \equiv (\mathcal{N}^V) - (\mathcal{N}) = 0$ | (4.34) | NC-1 |
| Velocidad de reacción 1 | $RX_{1i}^L \equiv r_{1i} = r_{1i}(x_i, T)$ | (4.35) | NC |
| Velocidad de reacción 2 | $RX_{2i}^L \equiv r_{2i} = r_{2i}(x_i, T)$ | (4.36) | NC |

7NC + 6

El número de grados de libertad está definido por la siguiente ecuación:

$$\mathcal{F} = \mathcal{V} - \mathcal{E} = (9NC + 15) - (7NC + 6) = 2NC + 9$$

El análisis de grados de libertad indica cuántas variables se necesitan para especificar correctamente el problema. Las 2NC-2 variables corresponden a las composiciones de la alimentación junto con T_{F1} , P_{F1} , T_{F2} , P_{F2} , F_1 y F_2 que implícitamente están en las alimentaciones de la etapa reactiva, también se especifica la cantidad de catalizador H , el diámetro D y la altura del empaque $H_{Empaque}$ que automáticamente da la altura de la etapa. Los dos grados de libertad restantes corresponden a la presión y temperatura a la cual opera la etapa de reacción-separación. Las fracciones mol faltantes (NC) de alimentación para las fases de líquido y vapor se obtiene utilizando las ecuaciones (4.31) y (4.32), respectivamente. En este trabajo se desprecian los efectos por transferencia de calor entre las fases.

Por tanto, las variables a determinar son las siguientes: x_i , y_i , x_i^l , y_i^l , \mathcal{N}_i , r_{1i} , r_{2i} , L , V , T_L y P_L .

4.2.2 METODOLOGIA PARA LA SOLUCION DE UN FLASH REACTIVO EN NO-EQUILIBRIO

La mayoría de las publicaciones encontradas en la literatura abierta (Baur y col. (2000); Lee y Dudukovic (1998); Higler y col. (1998); entre otros) mencionan el uso del método de Newton-Raphson para resolver el sistema de ecuaciones no lineales que se genera al tratar de resolver sistemas de reacción-separación utilizando el modelo de no-equilibrio.

Si se representa el conjunto de ecuaciones de la tabla 4.2 y las variables que se desean encontrar haciendo uso del método de Newton-Raphson, se tendría lo siguiente:

$$(\mathbf{x}_l)_{kk+1} = (\mathbf{x}_l)_{kk} - [\mathbf{J}_l]_{kk} (F(\mathbf{x}_l))_{kk} \quad (4.37)$$

donde

$$F(\mathbf{x}_l) = \begin{pmatrix} M_1^V, M_1^I, M_2^V, \dots, M_{nc-1}^V, S^V, R_1^V, R_2^V, \dots, R_{nc-1}^V, S^{VI}, E_1^I, E_2^I, \dots, \\ E_{nc}^I, M_1^L, M_2^L, \dots, M_{nc-1}^L, S^L, R_1^L, R_2^L, \dots, R_{nc-1}^L, S^{LI}, E^T, E^M, \\ RX_{11}^L, RX_{12}^L, \dots, RX_{1i}^L, RX_{21}^L, RX_{22}^L, \dots, RX_{2i}^L \end{pmatrix} \quad (4.38)$$

y

$$(\mathbf{x}_l) = \begin{pmatrix} V, y_1, y_2, \dots, y_{nc}, y_1^I, y_2^I, \dots, y_{nc}^I, x_1^I, x_2^I, \dots, x_{nc}^I, \\ L, x_1, x_2, \dots, x_{nc}, \mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \dots, \mathcal{N}_{nc}, T_L, P_L, \\ r_{1i}, r_{2i} \end{pmatrix} \quad (4.39)$$

$F(\mathbf{x}_l)$ representa el vector que contiene las ecuaciones listadas en la tabla 4.2, (\mathbf{x}_l) es el vector con la variables a determinar y $[\mathbf{J}_l]$ es el jacobiano de las funciones y se define como:

$$[\mathbf{J}_l] = \frac{\partial F_j}{\partial \mathbf{x}_l} \quad (4.40)$$

Los modelos de no-equilibrio se caracterizan por su alta no linealidad en las ecuaciones que conforman el sistema a resolver. La Figura 4.5 muestra un diagrama de flujo que ilustra la metodología que se utilizó para la solución del sistema de ecuaciones del modelo de no-equilibrio.

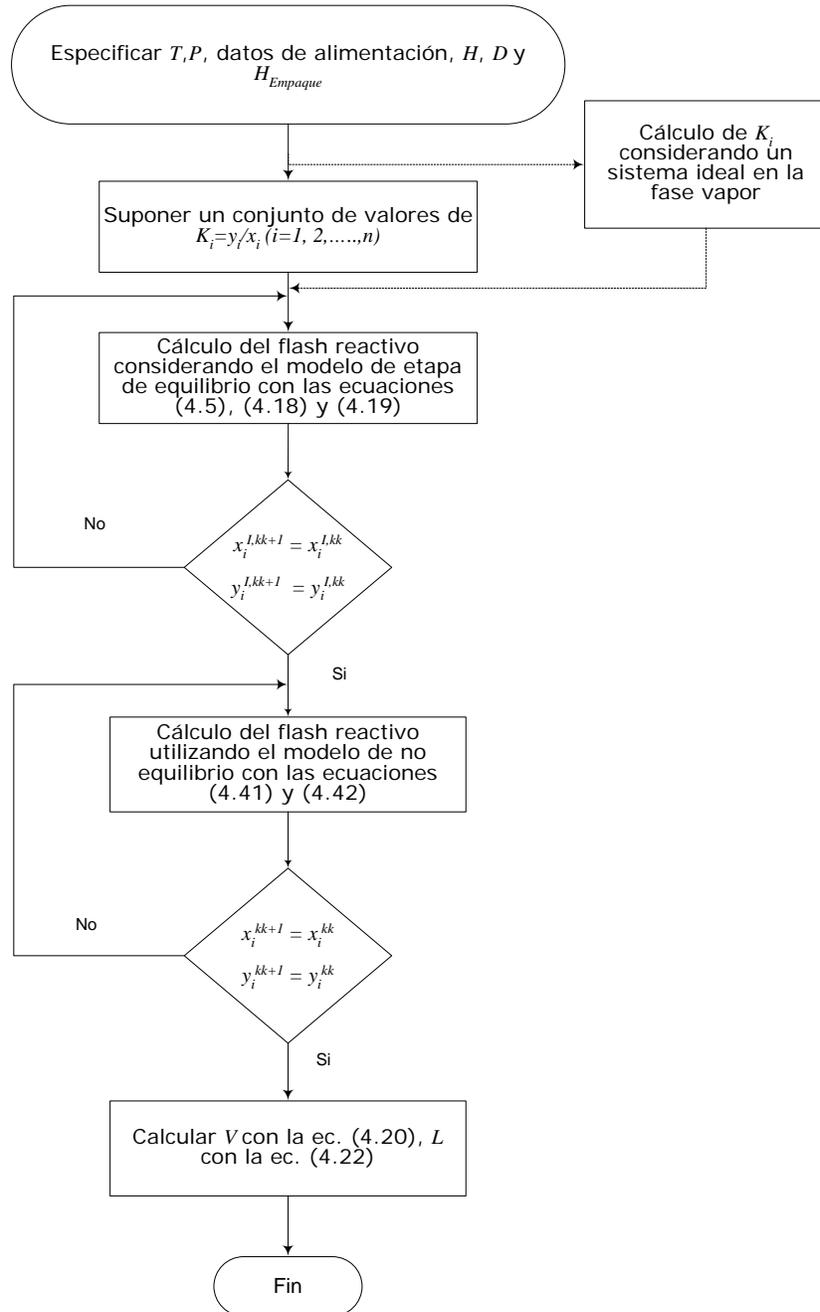


Figura 4.5. Diagrama de flujo para la solución de flash reactivo a través del modelo de no-equilibrio



El cálculo de la sección del flash reactivo en equilibrio de fases se lleva a cabo siguiendo la metodología propuesta en la Figura 4.3 para obtener las composiciones en equilibrio. En el bloque de la sección de flash reactivo en no-equilibrio se hace uso de las siguientes ecuaciones:

Para las composiciones molares en la pseudofase, se combinan (4.22) y (4.23)

$$x_i = \frac{F^L z_{1i} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{nc-1} c_i^L \beta_{i,j}^L k_{i,j}^L (x_j' - x_j) + H \sum_{k=1}^{nr} (v_{i,k} / v_{s,k}) r_k + c_i^L \beta_{i,i}^L k_{i,i}^L x_j'}{F^L + N_i^L + H \sum_{k=1}^{nr} \sum_{i=1}^{nc} (v_{i,k} / v_{s,k}) r_k + c_i^L \beta_{i,i}^L k_{i,i}^L} \quad (4.41)$$

Para la fase de vapor, se combinan (4.20) y (4.21)

$$y_i = \frac{F^V z_{2i} - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{nc-1} c_i^V \beta_{i,j}^V k_{i,j}^V (y_j - y_j') + c_i^V \beta_{i,i}^V k_{i,i}^V y_j'}{F^V - \mathcal{N}_i^V + c_i^V \beta_{i,i}^V k_{i,i}^V} \quad (4.42)$$

Posteriormente se calculan los flujos de líquido y vapor con las ecuaciones (4.20) y (4.22).

Es importante mencionar la suposición que se hizo al calcular los coeficientes de difusión para los componentes H_2 , H_2S y CH_4 . Se considera que los coeficientes de difusión de estos componentes en los demás componentes presentes en la mezcla es muy grande respecto a los coeficientes de difusión que se dan entre las otras especies de la mezcla; debido a que no existen correlaciones para el cálculo de viscosidades en el intervalo de temperatura en el que se está trabajando. Esta suposición implícitamente desprecia los efectos de transferencia de masa de los componentes antes mencionados y se comprueba al no observar diferencia alguna entre las composiciones en la interfase y las composiciones en el seno del fluido.



CAPITULO 5

CASO DE ESTUDIO

El diesel se compone de múltiples compuestos, entre los cuales se encuentran los compuestos azufrados. De los principales compuestos azufrados en el diesel se encuentran: el Dibenzotiofeno (DBT), 4-Metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). En este trabajo se utiliza el DBT como componente representativo de las moléculas azufradas presentes en el diesel.

5.1 CINETICA DE LA HDS DEL DIBENZOTIOFENO

El trabajo de Broderick y Gates (1981) fue uno de los primeros en el estudio cinético para la HDS del DBT (Figura 5.1). La reacción de HDS del DBT se lleva a cabo haciendo reaccionar el hidrógeno presente con el componente sulfurado (DBT); la reacción ocurre a través de dos rutas de reacción: la hidrogenólisis (HDS directa) para la producción de bifenilo y sulfuro de hidrógeno; y la hidrogenación, que produce ciclohexilbenceno y

sulfuro de hidrogeno, en esta última ruta se tienen dos productos intermedios que son 1,2,3,4,10,11-hexahidroxidibenzotiofeno y el 1,2,3,4-tetrahidroxidibenzotiofeno, pero estos se convierten rápidamente en ciclohexilbenceno por lo que no aparecen en los productos finales. La suma de las velocidades de hidrogenólisis e hidrogenación indica la velocidad de desaparición del DBT. En la Figura 5.1 se puede observar que también el bifenilo puede reaccionar para dar ciclohexilbenceno, pero la velocidad de reacción de esta es más lenta en dos órdenes de magnitud respecto a la velocidad de reacción de la ruta de hidrogenólisis por lo que se desprecia (Broderick y Gates, 1981).

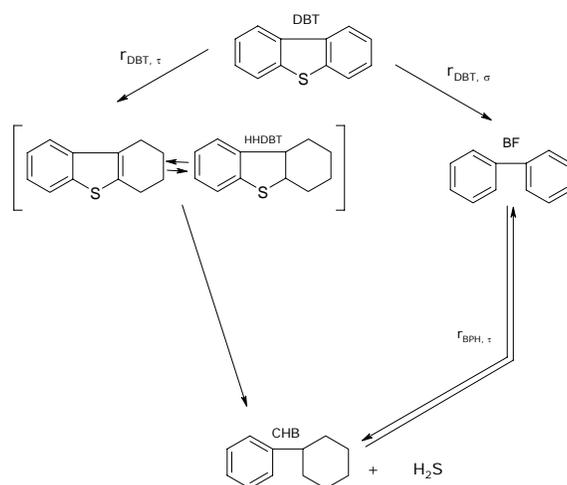


Figura 5.1. Mecanismo de reacción del DBT (Broderick y Gates, 1981).

Broderick y Gates (1981) trabajaron con un catalizador de $CoO - MoO_3 / \gamma - Al_2O_3$ en un reactor de lecho empacado en un intervalo de temperaturas de 548-598 K y a una presión de 1.8×10^7 Pa = 177.624 atm utilizando n-hexadecano como solvente.

La cinética obtenida por Broderick y Gates (1981) se da a continuación:

$$r_{DBT} = r_{DBT, \sigma} + r_{DBT, \tau} \quad (5.1)$$

$$r_{DBT,\sigma} = \frac{k_{DBT,\sigma} K_{DBT,\sigma} K_{H_2,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S}\right)^2 + \left(1 + K_{H_2,\sigma} C_{H_2}\right)} \quad (5.2)$$

$$r_{DBT,\tau} = \frac{k_{DBT,\tau} K_{DBT,\tau} K_{H_2,\tau} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT}\right)} \quad (5.3)$$

donde:

$r_{DBT,\sigma}$ Velocidad de reacción de la hidrogenólisis

$r_{DBT,\tau}$ Velocidad de reacción de la hidrogenación

Los parámetros de la cinética son los siguientes:

$$k_{DBT,\sigma} = 7.87 \times 10^5 \exp\left(-1.26 \times 10^8 / RT\right) [=] \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \quad (5.4)$$

$$K_{DBT,\sigma} = 1.8 \times 10^{-1} \exp\left(1.9 \times 10^7 / RT\right) [=] \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}} \quad (5.5)$$

$$K_{H_2,\sigma} = 4.0 \times 10^3 \exp\left(-3.5 \times 10^7 / RT\right) [=] \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}} \quad (5.6)$$

$$K_{H_2S,\sigma} = 7.0 \times 10^{-1} \exp\left(2.2 \times 10^7 / RT\right) [=] \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}} \quad (5.7)$$

$$k_{DBT,\tau} K_{H_2,\tau} = 4.22 \times 10^4 \exp\left(-1.16 \times 10^8 / RT\right) [=] \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \quad (5.8)$$

$$K_{DBT,\tau} = 2.0 \exp\left(6.0 \times 10^6 / RT\right) [=] \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}} \quad (5.9)$$



donde

$$r [=] \frac{\text{kmol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}}; R [=] \frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}}; T [=] \text{K}$$

5.2 ECUACION DE VELOCIDAD MODIFICADA

Como se puede observar la expresión cinética está en función de las concentraciones de los componentes en fase líquida. Debido a que en el programa que se realizó en este trabajo utiliza las fracciones mol, las ecuaciones (5.2) y (5.3) tuvieron que ser rescritas. Para esto, se usa el factor de compresibilidad en fase líquida y se obtiene la densidad molar de la mezcla.

La ecuación utilizada fue la siguiente:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (5.1)$$

reacomodando

$$\underline{V} = \frac{ZRT}{P} \quad (5.2)$$

la densidad molar viene dada por:

$$\rho_L = \frac{1}{\underline{V}} \quad (5.3)$$

y se utiliza para obtener la fracción mol de cada componente:

$$x_i = \frac{c_i}{\rho_L} \quad (5.4)$$

En consecuencia, al introducir la ecuación (5.4) en las ecuaciones (5.2) y (5.3) estas se modifican a las expresiones que se utilizaron en este trabajo:

$$r_{DBT,\sigma} = \frac{k_{DBT,\sigma} K_{DBT,\sigma} K_{H_2,\sigma} x_{DBT} x_{H_2} \rho_L^2}{\left(1 + K_{DBT,\sigma} x_{DBT} \rho_L + K_{H_2S,\sigma} x_{H_2S} \rho_L\right)^2 + \left(1 + K_{H_2,\sigma} x_{H_2} \rho_L\right)} \quad (5.5)$$

$$r_{DBT,\tau} = \frac{k_{DBT,\tau} K_{DBT,\tau} K_{H_2,\tau} x_{DBT} x_{H_2} \rho_L^2}{\left(1 + K_{DBT,\tau} x_{DBT} \rho_L\right)} \quad (5.6)$$



CAPITULO 6

ANALISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos al aplicar el modelo de no-equilibrio para la HDS del diesel a través de una etapa de reacción-separación. Los parámetros analizados fueron: cantidad de catalizador, presión de operación, diámetro de la etapa y la altura del empaque.

6.1 EFECTO DE LA CARGA DE CATALIZADOR

A continuación se hace un análisis del efecto que tiene la carga de catalizador utilizada en el flash reactivo. Para llevar a cabo este estudio, se tiene que analizar previamente la geometría de la etapa debido a que el modelo de no-equilibrio la toma en consideración. Las cargas de catalizador que se consideran son las siguientes: 2, 3, 5 y 10 toneladas de catalizador Co-Mo.

Como se mencionó anteriormente, la geometría es muy importante; por lo tanto, para saber la dimensión de la etapa es necesario conocer la densidad del catalizador, Cortés Romero (1999) reporta una densidad de catalizador de $CoO - MoO_3 / \gamma - Al_2O_3$ de 869 kg/m^3 . De la correlación utilizada para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa del empaque utilizado se tiene que la fracción de vacío es de 0.9. Para las cantidades de catalizador analizadas, un diámetro de 5 metros con una altura de empaque de 10 metros son dimensiones apropiadas para contener el catalizador. La presión utilizada es de 30 bar.

En las siguientes gráficas se presentan las composiciones en la fase líquida de los productos de reacción y del componente azufrado sobre el cual se lleva a cabo la HDS. Las gráficas muestran la variación de la composición con respecto a la temperatura a diferentes cargas de catalizador. En las gráficas se presentan los resultados utilizando el modelo de equilibrio y de no-equilibrio para comparar y observar los efectos de transferencia de masa en el sistema reactivo analizado.

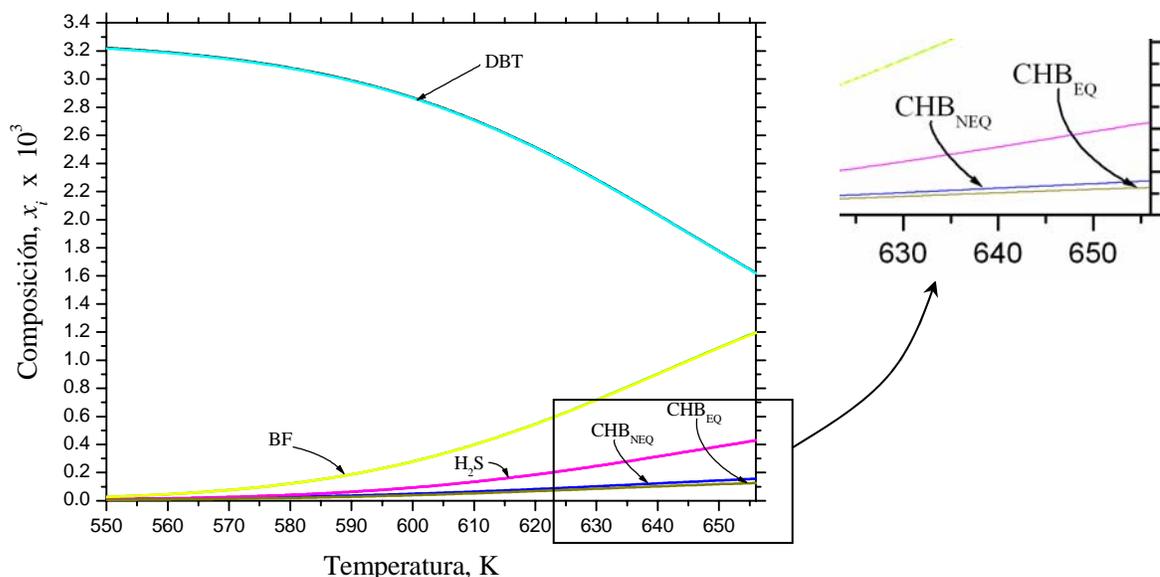


Figura 6.1. Composiciones en fase líquida para una carga de catalizador de 2000 kg.

En la Figura 6.1 muestra la variación de la composición con una carga de 2,000 kg de catalizador. A la temperatura de 550 K la composición del dibenzotiofeno es ligeramente

mayor a 0.0032 y a partir de esa temperatura se empieza a observar el consumo de éste, la composición mínima alcanzada es de aproximadamente 0.00162. A la misma temperatura de 550 K comienza la formación de los productos a expensas del dibenzotiofeno e hidrógeno que están reaccionando. Se puede observar que la composición máxima de bifenilo es de 0.00122, la del ciclohexilbenceno es de 0.00011851 y la del sulfuro de hidrógeno de 0.00043029. Los resultados muestran que se favorece la producción de bifenilo en lugar del ciclohexilbenceno, además de la producción de sulfuro de hidrógeno, el cual es producto de ambas rutas de reacción de la HDS del dibenzotiofeno. La temperatura a la cual se obtiene la mayor descomposición de dibenzotiofeno es aproximadamente 656 K. Comparando las composiciones en equilibrio y no-equilibrio se puede observar que no existe gran diferencia entre estas, lo cual sugiere que el efecto de la resistencia a la transferencia de masa en principio es despreciable.

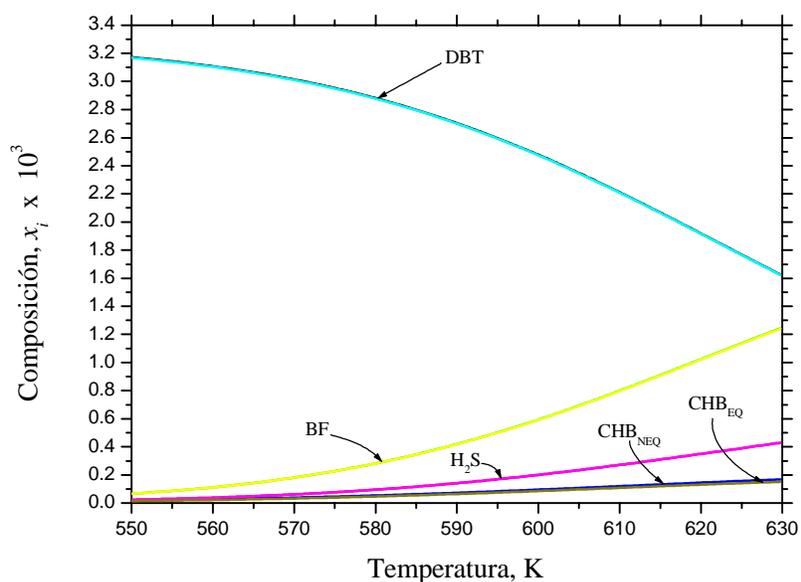


Figura 6.2. Composiciones en fase líquida para una carga de catalizador de 5000 kg.

Para una carga de catalizador de 5,000 kg, las composiciones del bifenilo, ciclohexilbenceno, dibenzotiofeno y sulfuro de hidrógeno se exponen en la Figura 6.2. A 550 K de temperatura la composición del dibenzotiofeno es ligeramente menor a 0.00317, y su composición mínima es de 0.00175. La composición máxima de los productos bifenilo,

ciclohexilbenceno y sulfuro de hidrógeno son las siguientes: 0.00116, 0.0001371 y 0.0003942, respectivamente. La temperatura a la cual se obtiene la mayor descomposición de dibenzotiofeno es aproximadamente 625 K. Al comparar las composiciones en equilibrio y no-equilibrio se observa que no existen los efectos por transferencia de masa.

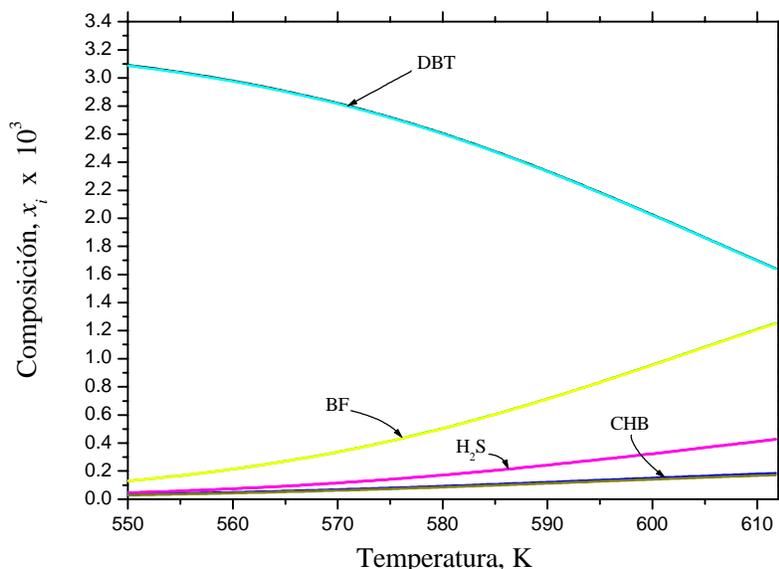


Figura 6.3. Composiciones en fase líquida para una carga de catalizador de 10,000 kg.

La Figura 6.3 muestra la variación de la composición con una carga de 10,000 kg de catalizador. La composición a la temperatura de 550K es de 0.00309 por lo que se puede afirmar que a esa temperatura ya hay reacción química debido a la diferencia en las composiciones con las otras dos figuras analizadas anteriormente, la composición mínima alcanzada es de aproximadamente 0.00194. La composición máxima de bifenilo es de 0.00103, la del ciclohexilbenceno es de 0.00014334 y la del sulfuro de hidrógeno de 0.00034803. La temperatura con la mayor descomposición de dibenzotiofeno es aproximadamente 603 K. Las composiciones en equilibrio y no-equilibrio no muestran diferencia alguna, por lo tanto se puede decir que los efectos de transporte de masa son despreciables.

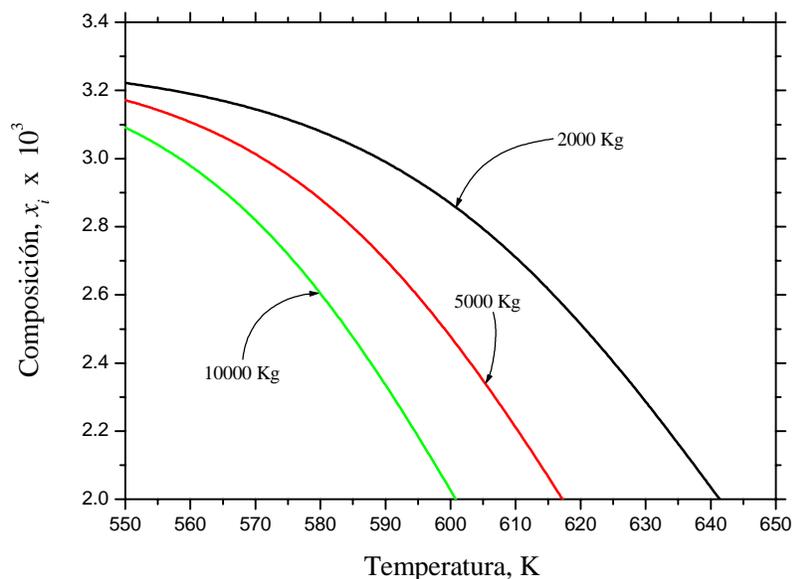


Figura 6.4. Composición del dibenzotiofeno en la fase líquida para diferentes cargas de catalizador.

En la Figura 6.4 se presenta una comparación de las composiciones de DBT calculadas, usando las tres cargas de catalizador. Es evidente que se obtiene un mayor consumo del DBT cuando la carga de catalizador es de 10,000 kg, y que la temperatura para alcanzar una determinada composición disminuye apreciablemente conforme aumenta dicha carga.

6.2 EFECTO DE LA PRESION DE OPERACION

La presión de operación de la etapa de separación reactiva es una variable importante a analizar en este trabajo. Este apartado busca la presión a la cual se puede trabajar sin llegar a las altas presiones de operación que comúnmente se usan en la industria petrolera. A continuación se presentan los efectos de la presión en la HDS profunda del diesel.

El análisis se lleva a cabo a diferentes presiones: 20, 30 y 80 bar. Posteriormente se hace un análisis de la variación de la composición respecto a la presión a una temperatura de 608 K. El diámetro de la etapa utilizada fue de 5 metros, la altura del empaque de 10 metros y la cantidad de catalizador fue de 5,000 kg.

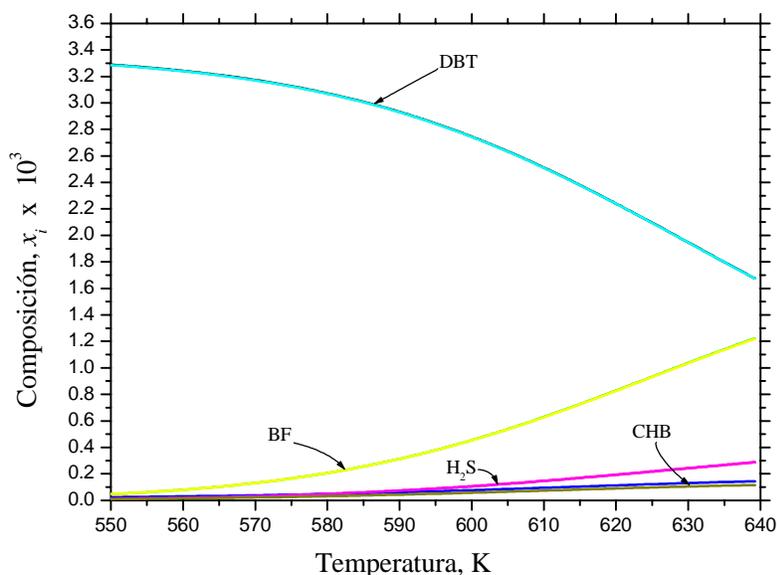


Figura 6.5. Composición en la fase líquida para una presión de 20 bar.

En la Figura 6.5 se observan las composiciones de la fase líquida a una presión de 20 bar. A la temperatura de 550 K la composición del dibenzotiofeno es de 0.00329 y la composición mínima alcanzada es de 0.00167 a la temperatura de 639 K. La composición máxima del bifenilo, ciclohexilbenceno y sulfuro de hidrógeno son: 0.00124, 0.00010803 y 0.00028692, respectivamente.

La descripción de las composiciones a una presión de 30 bar corresponde a las realizadas para la Figura 6.2.

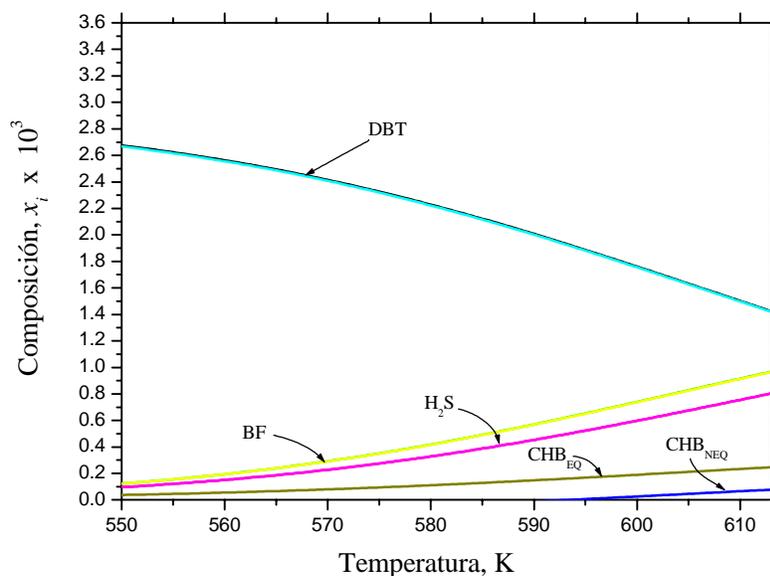


Figura 6.6. Composición en la fase líquida para una presión de 80 bar.

La simulación a 80 bar de presión se hizo para observar el efecto a altas presiones. Comúnmente en la industria del petróleo, el proceso de HDS se lleva a cabo altas presiones, por ello se hace este análisis. Se observa que la composición del dibenzotiofeno a una temperatura de 550K es 0.00267, y la composición mínima alcanzada a esta presión es de 0.00153. Las composiciones máximas de los productos de reacción son: ciclohexilbenceno 0.00022912; bifenilo 0.00081448 y sulfuro de hidrógeno 0.00073486. Para el caso de las presiones de operación de 20 y 30 bar, se observa que los efectos de transferencia de masa pueden ser despreciados, no así para una presión de 80 bar. Las composiciones de equilibrio y no-equilibrio para el caso del ciclohexilbenceno tienen una pequeña diferencia que indica un pequeño efecto de transferencia de masa.

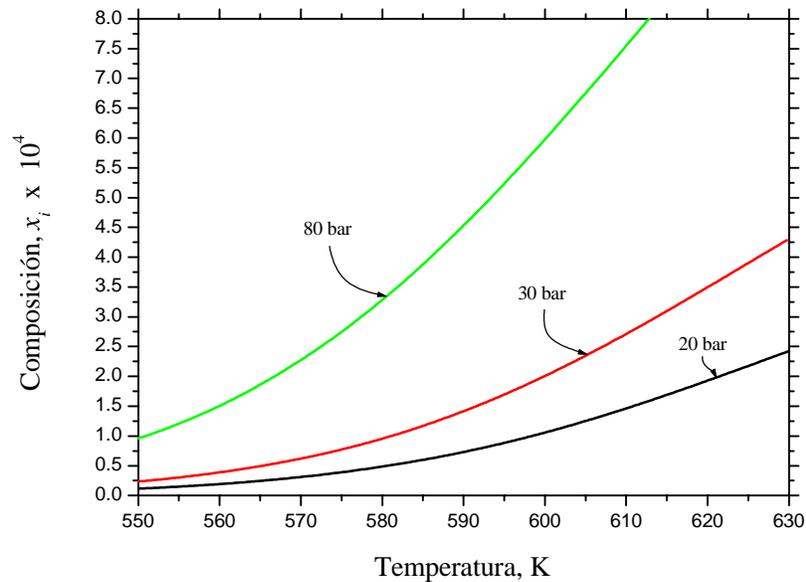


Figura 6.7. Fracción mol del sulfuro de hidrógeno en la fase líquida a diferentes presiones.

La Figura 6.7 muestra la fracción mol del sulfuro de hidrógeno en la fase líquida en función de la temperatura a diferentes presiones. Se puede observar que a medida que la presión de operación aumenta, la fracción del sulfuro de hidrógeno también aumenta. Esto puede explicarse porque a medida que la presión aumenta la solubilidad también lo hace. Pero, ¿Cómo explicar el aumento de la composición del sulfuro de hidrógeno a medida que aumenta la temperatura?, esto ocurre debido a que a mayor temperatura la velocidad de reacción del dibenzotiofeno aumenta, provocando así mayor generación de sulfuro de hidrógeno en la fase líquida.

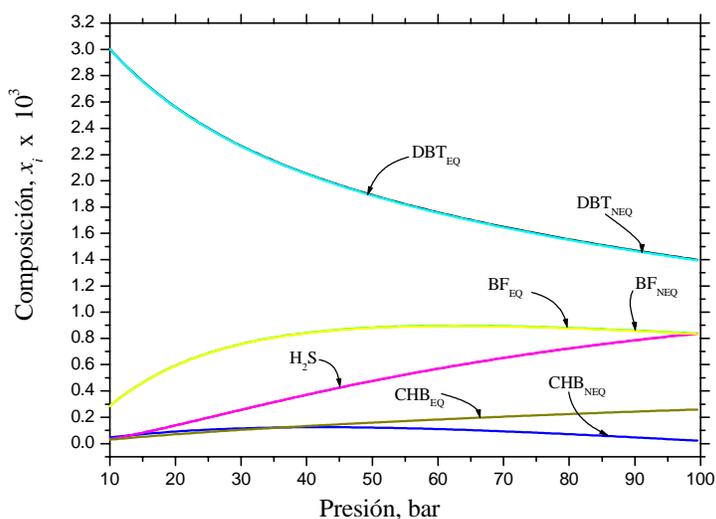


Figura 6.8. Composición en la fase líquida en función de la presión a una temperatura de 608 K.

Al observar los resultados en los efectos de la transferencia de masa a una presión de 80 bar (Figura 6.6) puede surgir la pregunta de ¿Qué es lo que sucede con la composición a diferentes presiones?. Para ello se calcularon las composiciones de la fase líquida en función de la presión, estos resultados pueden ser observados en la Figura 6.8. La grafica muestra que a medida que la presión aumenta los efectos se van acrecentando, a partir de la presión de 50 bar se observa que empiezan a existir variaciones en las composiciones.

En la Figura 6.8 también se observa que al incrementar la presión, la composición del sulfuro de hidrógeno aumenta (al igual que en la Figura 6.7).

6.3 EFECTO DEL DIAMETRO DE LA ETAPA

El diseño geométrico en los procesos calculados a través del modelo de no-equilibrio es de gran importancia. Antes de llevar a cabo una simulación utilizando el

modelo de no equilibrio, es necesario saber las dimensiones del equipo y sus características físicas.

En esta sección se hace un análisis del impacto al utilizar diferentes diámetros para la etapa de reacción-separación. Los cálculos se realizaron utilizando una altura de empaque de 10 metros, una presión 30 bar y 5,000 kg de catalizador.

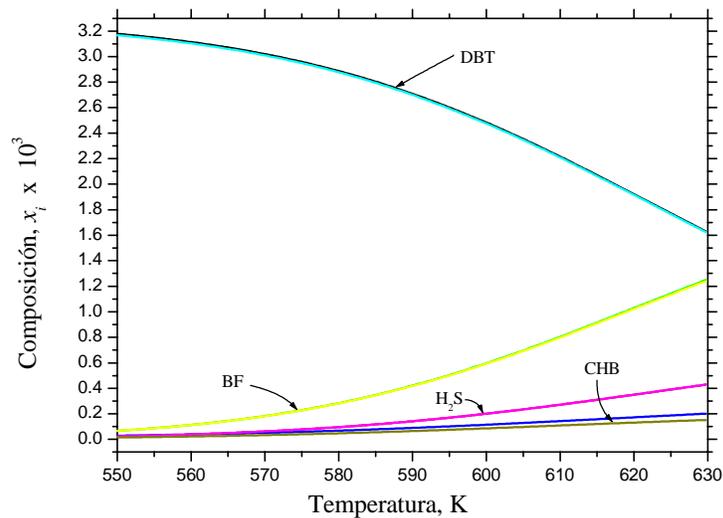


Figura 6.9. Composición en la fase líquida con un diámetro de etapa de 1 m.

Al observar las Figuras 6.9, 6.10, 6.2 y 6.11 que corresponden a 1 m, 2 m, 5 m y 8 m de diámetro; respectivamente. Se puede observar que los perfiles son muy parecidos, y no se nota ninguna diferencia entre estos.

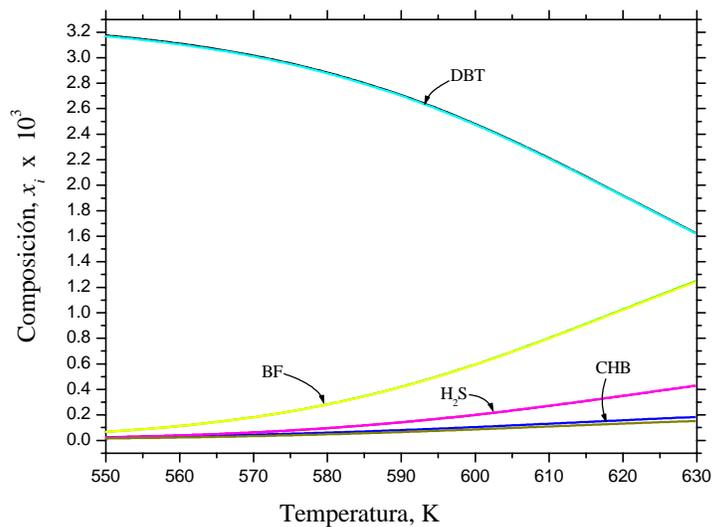


Figura 6.10. Composición en la fase líquida con un diámetro de etapa de 2 m.

¿Qué podemos hacer para verificar si efectivamente o no la diferencia en el diámetro de la etapa produce algún cambio en la composición?

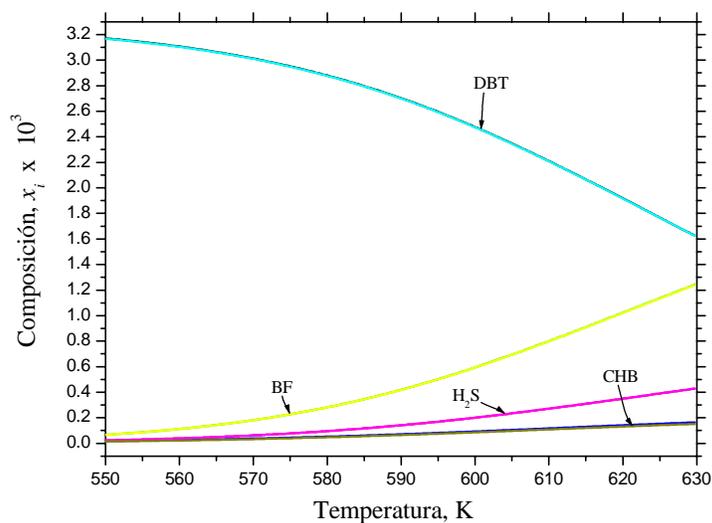


Figura 6.11. Composición en la fase líquida con un diámetro de etapa de 8 m.

Para hacer un análisis más detallado en la Figura 6.12 se grafican las composiciones del bifenilo en la fase líquida para los diferentes diámetros de etapa.

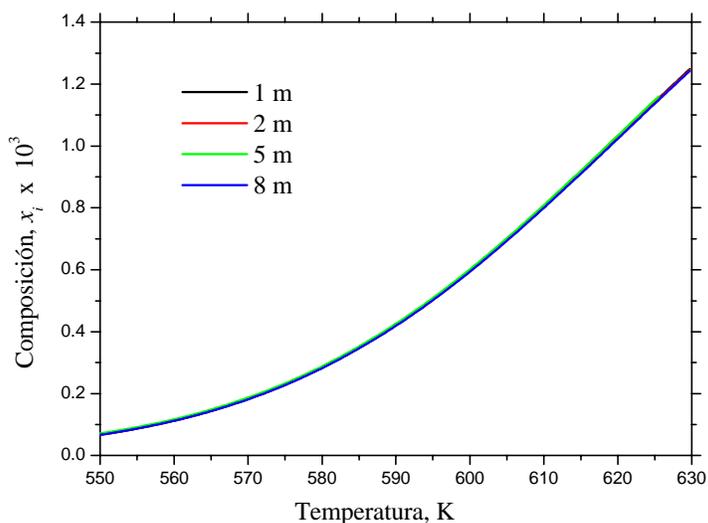


Figura 6.12. Composición del bifenilo en la fase líquida a diferentes diámetros de etapa.

En la Figura 6.12 se puede distinguir que el efecto del diámetro es mínimo en las composiciones del bifenilo a diferentes diámetros de etapa. Las curvas están muy unidas y si ponemos atención al orden de magnitud de las composiciones de este componente, podemos decir que el efecto del diámetro sobre la transferencia de masa entre los componentes de la etapa de reacción-separación es insignificante.

6.4 EFECTO DE LA ALTURA DE EMPAQUE

La altura del empaque es otro parámetro a analizar. De lo observado en el apartado anterior, se escoge un diámetro de 2 m para observar que sucede al utilizar diferentes alturas de empaque, la cantidad de catalizador es de 5,000 kg y la operación se hace a 30 bar de presión.

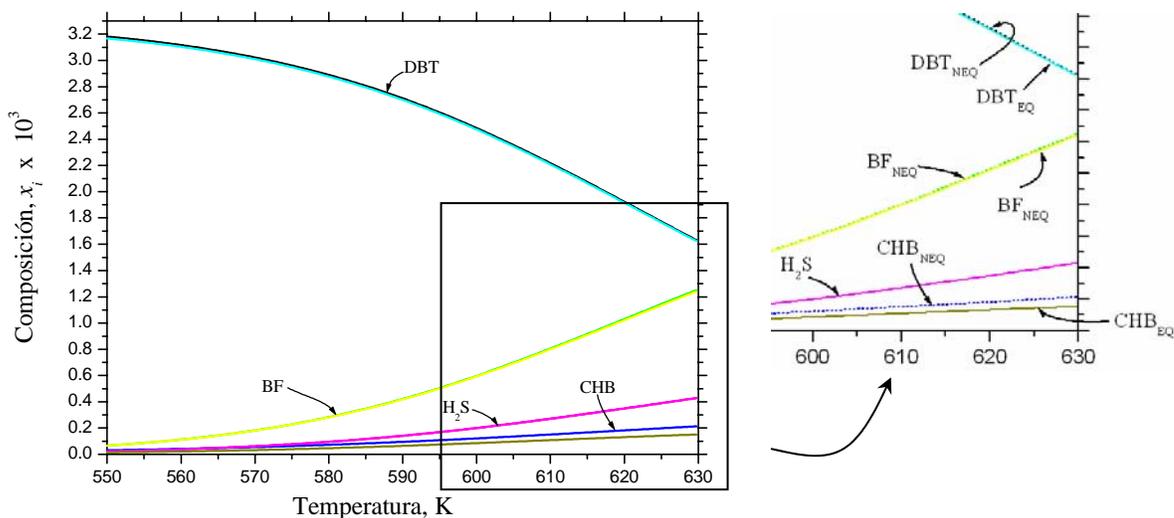


Figura 6.13. Composición en la fase líquida con una altura de empaque de 5 m.

En las Figuras 6.13, 6.10, 6.14 y 6.15, se hace un análisis del efecto de la altura del empaque dentro de la etapa, los valores analizados son: 5, 10, 20 y 30 m. Se observa que no existe variación significativa en la composición de los componentes en fase líquida a diferentes alturas de empaque.

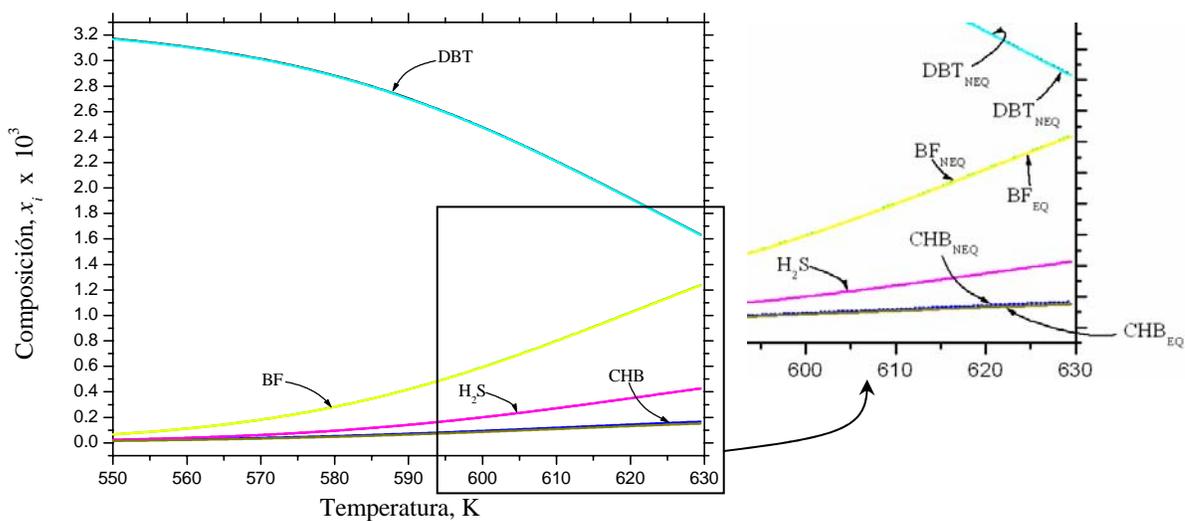


Figura 6.14. Composición en la fase líquida con una altura de empaque de 20 m.

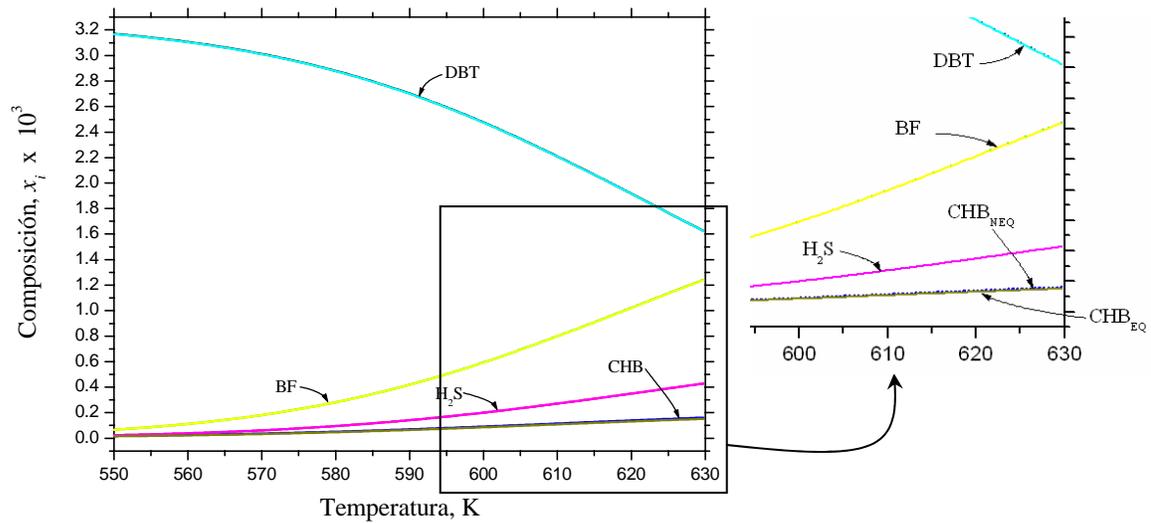


Figura 6.15. Composición en la fase líquida con una altura de empaque de 30 m.

Para verificar que no existe diferencia entre las composiciones obtenidas, en la siguiente gráfica se muestra la variación de la composición a diferentes alturas de empaque.

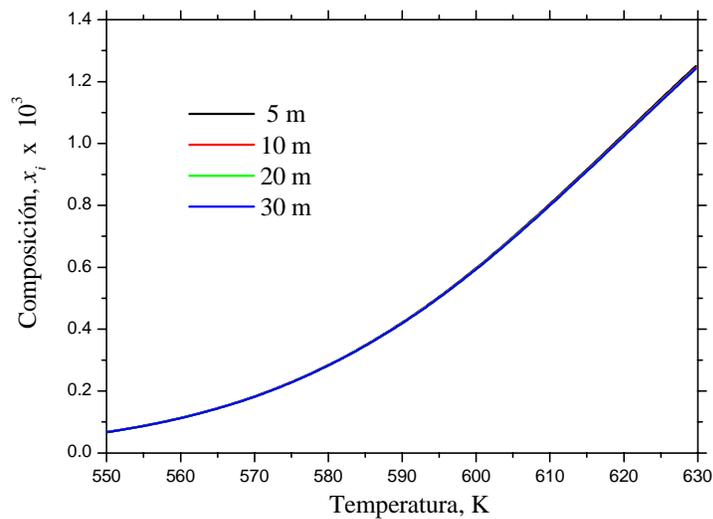


Figura 6.16. Composición del bifenilo en la fase líquida a diferentes alturas de empaque.

La Figura 6.16 muestra que solo existe una pequeña diferencia en las composiciones del bifenilo a diferentes alturas de empaque, por lo tanto se puede concluir que la altura de



empaques no tiene efecto significativo en la composición de salida de los componentes del sistema de reacción-separación.

La comparación de la composición de los componentes entre el modelo de etapa de equilibrio y de no-equilibrio tampoco pareciera mostrar diferencia entre los resultados de los modelos. Pero, con el acercamiento en las curvas de las gráficas, se observa que a medida que la altura de empaque aumenta, los resultados entre los modelos son más parecidos. La explicación a lo anterior puede atribuirse a la mayor superficie de contacto que se tiene a una mayor altura de empaque.



CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

En este trabajo se realizó un análisis de los efectos de transferencia de masa para la HDS profunda del Diesel a través de una etapa de reacción-separación utilizando la cinética de reacción del DBT propuesta por Broderick y Gates (1981).

Se desarrolló una herramienta computacional para el proceso de reacción-separación para la HDS profunda del diesel aplicando el modelo de no-equilibrio utilizando las ecuaciones de Maxwell-Stefan.

Se llevó a cabo el análisis de las principales variables de operación y diseño de la etapa de separación reactiva. Se hizo un estudio del efecto de la carga de catalizador en el sistema, utilizando diferentes cantidades que fueran contrastantes entre sí. A diferentes cargas de catalizador, se observó que a mayor cantidad de este, la HDS del DBT era más rápida y a menor temperatura para una determinada composición en la fase líquida. Para cada carga de catalizador, se compararon las composiciones en equilibrio y no equilibrio y se concluyó que para un mismo componente no existe una diferencia significativa entre los diferentes modelos.



Se realizó el análisis del efecto de la presión del sistema en la etapa de reacción-separación. Se hicieron cálculos a las presiones de 20, 30 y 80 bar, observando que a medida que la presión del sistema aumenta, efectos por transferencia de masa comienzan a presentarse en los resultados obtenidos. A partir de la presión de 50 bar se observa que empiezan a existir variaciones en las composiciones.

Al variar el diámetro de la etapa se observó que las composiciones de los componentes a diferentes tamaños de diámetro eran casi idénticas. Los resultados para los dos diferentes modelos también son casi idénticos; concluyendo que el diámetro no tiene un efecto significativo para este sistema de reacción-separación en particular. En el caso de la altura de empaque, las composiciones obtenidas a diferentes magnitudes de esta también eran casi idénticas. Pero al comparar los dos modelos utilizados, se observó que a menores alturas de empaque se tienen pequeños efectos por la transferencia de masa, y estos desaparecen a medida que la altura del empaque aumenta.

Es preciso comentar que las dimensiones de la etapa están directamente relacionadas con la cantidad de catalizador a utilizar ya que se deben de considerar los espacios que deben de haber dentro de la etapa para el libre flujo en las distintas fases.

De acuerdo a lo descrito anteriormente, se concluye que no existen efectos de transferencia de masa para la HDS profunda del diesel llevada a cabo a través de una etapa de reacción-separación. Las variables que tienen un efecto significativo en los resultados son: la cantidad de catalizador y la presión utilizada en la etapa. Una de las justificaciones a estos resultados puede ser que debido a que se está trabajando con una mezcla diluida, este sistema reactivo tiene un comportamiento muy cercano al equilibrio a condiciones de operación moderadas.



El trabajo a futuro para este proyecto consiste en lo siguiente:

- Hacer el análisis de los efectos de transferencia de masa para las moléculas 4-Metildibenzotiofeno y 4,6-Dimetildibenzotiofeno ya que estas también son representativas para la simulación de la HDS profunda del diesel.
- Es necesario desarrollar mejores métodos predictivos o correlaciones para las propiedades físicas, termodinámicas y de transporte para componentes puros (como los mencionados anteriormente) y mezclas. Específicamente para un intervalo más amplio de temperatura.
- Ampliar el modelo de no-equilibrio considerando los efectos de transporte dentro y fuera de algún catalizador sólido al modelar una etapa de reacción-separación.
- Modelo hidrodinámico.



BIBLIOGRAFIA

- Baur, R., Higler, A. P., Taylor, R., y Krishna, R., (2000). "Comparison of equilibrium stage and nonequilibrium stage models for reactive distillation". *Chem. Eng. J.*, 76, 3347.
- Billon, A., Duddy, J., Morel, F. y Wisdom, L., (1999), "A novel approach to attain new fuel specifications". *PTQ*, 51-59.
- Bird, R.B., Stewart, W.E. y Lightfoot, E.N., (1960), "Transport Phenomena", Edit. Wiley. New York.
- Bravo, J.L., Rocha, J.A. y Fair, J.R., (1985), "Mass Transfer in Gauze Packings", *Hydrocarbon Processing*, 64, 91-95.
- Broderick, D. H. y Gates B.C., (1981), "Hydrogenolysis of Dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/γ-AlO₃: The reaction kinetics". *AICHE J.*, 27, 4 663.
- Carruth, G.F. y Kobayashi, R., (1972), "Extension to Low Reduced temperatures of Three-Parameter Corresponding States: Vapor Pressure, Enthalpies and Entropies of Vaporization and Liquid Fugacity Coefficients", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 11, 509.
- Cortés Romero, C.M, (1999), "Cinética de Hidrodesulfuración de los Dibenzotiofenos Presentes en el Diesel", Tesis de maestría en ciencias (Química), UAM-I
- Chevron Inc. U.S., web site: www.chevron.com
- Chung, T.H, Lee, L.L. y Starling K.E., (1984), *Ind. Eng. Chem. Fundm.*, 23, 8
- E. I. A. (Energy Information Administration), (2001), "The Transition to Ultra-Low-Sulfur Diesel Fuel: Effects on Prices and Supply". May 2001
- Farshid, D., Dahlberg, A. J., Nutting, S. J., Law, D. V. y Krishna, A. S., (1999), "Hydroprocessing solutions to Euro diesel specifications". *PTQ*, 29-35.
- González Villalba, H. E., (2004), "Estudio Básico del Uso de la Tecnología de Destilación Reactiva en la Hidrodesulfuración Profunda del Diesel". Tesis de maestría en ciencias (ingeniería química), UAM-I.
- Higler, A. P., Taylor, R., y Krishna, R., (1999), "Nonequilibrium Modelling of reactive distillation: Multiple steady states in MTBE synthesis". *Chem. Eng. Scie.*, 54, 1389-1395.
- Higler, A., Chande, R., Taylor, R., Baur, R. y Krishna, R., (1999), "Nonequilibrium Modelling of three-phase distillation". *Comp. and Chem. Eng.*, 28, 2021-2036.



Hiwale, R., Bhate, N., Mahajan, Y. and Mahajani, S., (2004), "Industrial Applications of Reactive Distillation: Recent Trends". *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2, 1-52

Integrated Computer Aided System (ICAS) Version 8.0. desarrollado por el Computer Aided Process-Product Engineering Center (CAPEC) de la Universidad Técnica de Dinamarca.

Joback, K.G., (1984), M. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass. U.S.A.

Kabe, T., Ishihara, A. y Qian, W., (1999), "Deep desulfurization of light oil. Part 2: hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene". *Appl. Catal. A: Gen.*, 97, L1-L9

Kabe, T., Ishihara, A. y Qian, W., (1999), "Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation". *Edit. Wiley-VCH*. Tokio, Japon; 374 p.p.

Kening, E., Jakobsson, K., Banik, P., Aittamaa, J. Gorak, A., Koskinen, M. y Wettmann, P., (1999), "An integrated tool for Synthesis and design of reactive distillation". *Chem. Eng. Sci.*, 54, 1347-1352.

Krishna, R. y Wesselingh, J.A., (1997), "The Maxwell-Stefan Approach to mass transfer". *Chem. Eng. Sci.*, 52, 861-911.

Lee, J. y Dudukovic, M.P., (1998), "A comparison of the equilibrium and nonequilibrium models for a multicomponent reactive distillation column". *Comp. and Chem. Eng.* 23, 159-172

Lobo-Oehmichen, R., (1997), "Principios de Transferencia de Masa". Edit. UAM-I. México, D.F.; 532 p.p.

Marrero J. y Gani R. (2001). "Group contribution based estimation of pure component properties", *Fluid Phase Equilibria*, 183-184, 183-208.

Ojeda-Nava, J.A., Ramirez, J. y Krishna, R., (2002), "Hydrodesulphurization of gasoils: Advantages of Counter-Current Gas-Liquid Contacting". *ESCAPE-12*, 10, 277-280

Ojeda-Nava, J.A. y Krishna, R., (2004), "In situ stripping of H₂S in gasoil Hydrodesulphuration reactor design considerations". *Chem. Eng. Res. and Des*, 82(A2), 208-214.

Peng, D.Y. y Robinson, D. B. (1976). "A new two constant equation of state". *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 15, 1-59.



Pérez-Cisneros, E., Gani, R., y Michelsen, M. L., (1997), "Reactive Separation System. Part I: Computation of physical and Chemical equilibrium". *Chem. Eng. Sci.*, 52, 597.

Pérez Cisneros, E.S., (1999), "Estabilidad y Equilibrio de Fases". *XIV Coloquio Nacional de Termodinámica*, Puebla, México.

Pérez-Cisneros, E., Granados-Aguilar, S., Huitzil-Melendez, P. y Viveros-García, T., (2002), "Design of a Reactive Distillation Process For Ultra-Low Sulfur Diesel Production". *Proceedings ESCAPE-12*, 10, 301-306.

Pitzer, K.S., Lippmann, D.Z., Curl, R.F., Huggings, C.M. y Petersen, D.E., (1955), "The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and entropy of Vaporization", *J. Ame. Chem. Soc.*, 77, 3433

Rachford, H.H. y Rice, D., (1952), *J. Petrol. Technol.*, vol. 4 (10), 19

Reid, R.C., Prausnitz, J.M. y Poling, B.E., (1987), "The Properties of gases and liquids". Mc Graw Hill, México, D.F.; 741 p.p.

Reinhart, J. y Balfanz, U., (2001), "An economic approach to future fuel specifications", *PTQ*, 63-67.

Sandler, S., (1999), "Chemical and Engineering Thermodynamics". Wily and Sons, USA

Seader, J. D. y Henley E. J., (1998), "Separation process principles". Wiley and Sons, USA.

Sherwood, T.K., Pigford, R.T. y Wilke, C.R., (1975), "Mass Transfer". Mc Graw Hill, Tokyo, Japon; 677 p.p.

Song, C. y Ma, X. L., (2003), "New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatizations". *Appl. Catal. B-Environ.*, 41, 207-238.

Taylor, R. and Krishna, R., (1993), "Multicomponent Mass Transfer". Wiley and Sons. NY, USA.; 579 p.p.

Taylor, R. y Krishna R., (2000), "Modelling reactive distillation". *Chem. Eng. Sci.*, 55, 5183-5229.

Teja, A.S. y Rice, P., (1981),. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 20, 77

Tester, J. W. and Modell, M., (1996), "Thermodynamics and Its Applications". Mc Graw Hill, 3rd Edition.

Tyn, M.T. y Calus, W.F., (1975), "Diffusion Coefficients in Dilute Binary Liquid Mixtures", *J. Chem. Eng. Data*, 20, 106



Van Hasselt, B.W., Lebens, P.J.M., Calis, H.P.A., Kapteijn, F., Sie, S.T., Moulijn, J.A. y Van den Bleek, C.M., (1999), "A numerical comparison of alternative three-phase reactors with a conventional trickle-bed reactor. The advantages of countercurrent flow for hydrodesulfurization". *Chem. Eng. Sci.*, 54, 4791-4799.

Vanrysselberghe, V., Le Gall, R. y Froment, G. F., (1998), "Hydrodesulfurization of 4-Methyldibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene on a CoMo/Al₂O₃ Catalyst: Reaction Network and Kinetics". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1235-1242

Viveros-García, T., Ochoa-Tapia, J.A., Lobo-Oehmichen, R., Reyes-Heredia, J. A. y Pérez-Cisneros, E.S., (2005), "Conceptual Design of a Reactive Distillation Process for Ultra-Low Sulfur Diesel Production". *Chem. Eng. J.*, 109, 119-131.

Wesselingh, J.A. y Krishna, R., (2000), "Mass Transfer in Multicomponent mixture". *Delf University Press*. 328 p.p.

Withman, W.G., (1923), *Chem. Met. Eng.*, 29, 146.

EFFECTO DE LA TRANSFERENCIA DE MASA EN EL PROCESO DE SEPARACION-REACCION PARA LA HDS PROFUNDA DEL DIESEL.

En México, D.F., se presentaron a las 12:30 horas del día 10 del mes de febrero del año 2006 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. RICARDO ALBERTO LOBO DEHMICHEN

DR. RAFAEL MAYA YESCAS

DR. FELIPE LOPEZ ISUNZA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Idónea Comunicación de Resultados cuya denominación aparece en el margen, para la obtención del grado de:

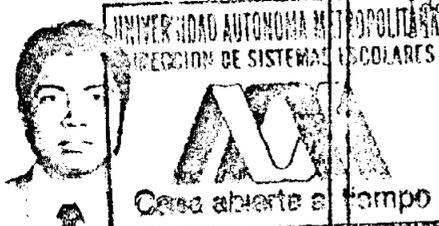
MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: RICARDO MORALES RODRIGUEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



RICARDO MORALES RODRIGUEZ
FIRMA DEL ALUMNO

REVISÓ

LIC. CARMEN LLORENS FABREGAT
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. TOMÁS VIVEROS GARCÍA

PRESIDENTE

DR. RICARDO ALBERTO LOBO DEHMICHEN

VOCAL

DR. RAFAEL MAYA YESCAS

SECRETARIO

DR. FELIPE LOPEZ ISUNZA