



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA  
División de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica

# ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES CRÍTICAS DE MEZCLAS REACTIVAS

PRESENTA:

I.Q.I. MERLIN ALVARADO MORALES

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS  
(INGENIERÍA QUÍMICA)

ASESORES:

DR. TOMÁS VIVEROS GARCÍA

DR. EDUARDO SALVADOR PÉREZ CISNEROS

DICIEMBRE 11, 2006

# *Estimación de Propiedades Críticas de Mezclas Reactivas*

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO  
EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

Presenta:

I.Q.I. Merlín Alvarado Morales

Asesores:

---

Dr. Tomás Viveros García  
Asesor

---

Dr. Eduardo Salvador Pérez Cisneros  
Co-asesor

México D. F., noviembre de 2006

Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa  
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

## *Resumen*

En este trabajo se desarrollaron los algoritmos para el cálculo del equilibrio de fases con reacción química y para la estimación de las propiedades críticas de los sistemas multicomponente que involucran los compuestos menos reactivos presentes en el diesel (DBT, 4-MeDBT y 4, 6-DiMeDBT). El modelo propuesto para modelar el proceso de reacción-separación se basa en el concepto de los mapas de curvas residuales reactivas, y supone que el proceso se verifica a presión constante en un destilador que se carga con una cantidad de catalizador específico para las reacciones de hidrosulfuración (HDS) de estos compuestos que se llevan a cabo en fase líquida, así como un adecuado suministro de calor por medio de una estrategia de calentamiento. El modelo establecido para el cálculo del equilibrio líquido-vapor requiere de los coeficientes de fugacidad para ambas fases, que se determinan mediante el empleo de una ecuación de estado cúbica. Por otra parte, el empleo de una ecuación de estado permite el cálculo de las propiedades críticas del sistema reactivo empleando la metodología propuesta por Heidemann *et al.* (1980), que se describe en el apéndice A. El efecto de la reacción química se cuantifica por medio de las expresiones cinéticas, que son del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), propuestas por Broderick *et al.* (1981) y Vanrysselberghe *et al.* (1998).

Con base en los algoritmos de cálculo propuestos, se llevó a cabo la simulación del proceso de reacción-separación a 10, 15, 20, 25 y 30 atm de presión, de una mezcla *compuesto azufrado/hidrógeno/disolvente*, con una concentración estandarizada de compuesto azufrado y una proporción hidrógeno-compuesto azufrado numéricamente adecuada. Se identificaron puntos críticos solo para el sistema reactivo del 4, 6-DiMeDBT para las rutas individuales de hidrosulfuración: hidrogenólisis (desulfuración directa) e hidrogenación, así como para ambas rutas. Así que solo se presentan los resultados para este sistema reactivo. La información que se obtuvo como resultado de las simulaciones efectuadas, se presenta tanto en forma de diagramas de fases reactivos  $T$ - $xy$ , como en mapas de curvas residuales reactivas (diagramas triangulares). En el caso de los mapas de curvas residuales reactivas la representación se hizo por medio del concepto de *elemento* propuesto por Pérez Cisneros *et al.*, (1997).

# *Agradecimientos*

Al CONACYT por la beca de maestría otorgada con número de registro 179668.

Al Dr. Eduardo Salvador Pérez Cisneros por su asesoría, confianza, apoyo y por todos los conocimientos aportados a lo largo de toda la maestría, pero sobre todo, por su invaluable amistad.

Al Dr. Tomás Viveros García por las sugerencias y aportaciones en la elaboración de este trabajo.

A mi familia por su gran apoyo e inapreciable paciencia durante mi desarrollo profesional y personal.

# Contenido

---

Resumen	ii
Agradecimientos	iii
Contenido	iv
Notación	vi

---

## **1** *Introducción* 1

---

1.1	Estado del arte	3
1.2	Motivación y objetivos	7

---

## **2** *Definición del sistema Reactivo y el concepto de elemento* 9

---

2.1	El sistema reactivo HDS y el concepto de <i>elemento</i>	10
2.1.1	Visualización gráfica del sistema reactivo	11
2.1.2	Modelos cinéticos	20
2.2	Estimación de propiedades termodinámicas	21

---

## **3** *Metodología de Cálculo* 25

---

3.1	La regla de las fases para sistemas reactivos	27
3.2	Cálculo del equilibrio de fases con reacción química	31
3.3	Cálculo del equilibrio líquido-vapor	35
3.4	Criterios de equilibrio termodinámico	39
3.5	Criterios de estabilidad y límite de estabilidad	44
3.5.1	Estados críticos	54
3.5.2	Metodología para la estimación de puntos críticos en mezclas reactivas	60

---

**4 Resultados y Discusión** 63

---

4.1	Casos de estudio	63
4.1.1	<i>Curvas residuales no reactivas</i>	64
4.1.2	<i>Hidrogenólisis del 4, 6-DiMeDBT</i>	71
4.1.3	<i>Hidrogenación del 4, 6-DiMeDBT</i>	80
4.1.4	<i>HDS del 4, 6-DiMeDBT</i>	87
4.1.5	<i>Visualización del sistema reactivo empleando el concepto de elemento</i>	100

---

**5 Conclusiones y trabajo futuro** 105

---

***Lista de Referencias*** 108**Apéndice A** 114

## Notación

### **A, B, C, D** Elementos

$\underline{A}$	Energía libre de Helmholtz (J o kJ)
$C$	Concentración molar (kmol/m <sup>3</sup> )
$\underline{E}$	Energía total del sistema (J o kJ)
$F$	Grados de libertad
$f$	Fugacidad
$\underline{G}$	Energía libre de Gibbs (J o kJ)
$H$	Moles en la fase líquida (kmol)
$\underline{H}$	Entalpía total del sistema (J o kJ)
$k$	Constante de equilibrio físico
$K$	Constante de adsorción (m <sup>3</sup> /kmol)
$k$	Constante de velocidad específica de reacción (kmol/kg <sub>cat</sub> s)
$N$	Masa total del sistema (kmol o mol)
$P$	Presión (atm)
$r$	Velocidad de reacción (kmol/kg <sub>cat</sub> h)
$R$	Constante Universal de los Gases (kJ/kmol K)
$\underline{S}$	Entropía total del sistema (kJ/K)
$S$	Restricciones
$T$	Temperatura (K)
$t$	Tiempo (h, s)
$V$	Flujo de vapor (kmol/h)
$\underline{V}$	Volumen total del sistema (m <sup>3</sup> )
$W$	Fracción de elemento
$W_{cat}$	Masa de catalizador (kg)
$X$	Vector de composiciones en la fase líquida
$x$	Fracción mol en la fase líquida
$Y$	Vector de composiciones en la fase vapor
$y$	Fracción mol en la fase vapor/ Transformada de Legendre

### Letras griegas minúsculas

$\alpha$	Factor de reacción-separación
$\beta, \psi$	Fases
$\delta$	Cambio infinitesimal
$\phi$	Coefficiente de fugacidad
$\mu$	Potencial químico
$\nu$	Coefficiente estequiométrico
$\sigma$	Sitio catalítico de hidrogenólisis para la reacción de HDS
$\tau$	Sitio catalítico de hidrogenación para la reacción de HDS
$\tau$	Tiempo adimensional
$\pi$	Número de fases
$\rho$	Rango de la matriz estequiométrica
$\omega$	Factor acéntrico
$\xi$	Variable intensiva conjugada ( $T, P$ o $\mu$ )

## Letras griegas mayúsculas

$\Delta$  Cambio finito

## Subíndices

*B* Punto de burbuja  
*b* Punto normal de ebullición  
*C* Propiedad crítica  
*m* Punto normal de fusión  
*i* Componente  
*j* Reacción  
*k* *k-ésima* transformada de Legendre

## Superíndices

*k* *k-ésima* transformada de Legendre  
*l* Líquido  
*v* Vapor  
*0* Estado inicial / referencia  
*j* Reacción  
*k* *k-ésima* transformada de Legendre

## Abreviaciones

3, 3'-DiMeBPH	3, 3'-Dimetilbifenilo
3-CHT	3-Ciclohexiltolueno
3-MeBPH	3-Metilbifenil
3-MeCHB	3-Metilciclohexilbenceno
3-MeCHT	3-Metilciclohexiltolueno
4 -MeDBT	4-Metildibenzotiofeno
4, 6 -DiMeDBT	4, 6-Dimetildibenzotiofeno
BPH	Bifenilo
CHB	Ciclohexilbenceno
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
DBT	Dibenzotiofeno
FSC	Fluido supercrítico
H <sub>2</sub>	Hidrógeno
H <sub>2</sub> S	Sulfuro de hidrógeno
HDS	Hidrodesulfuración
NC	Número de componentes
NE	Número de elementos
NR	Número de reacciones
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson



# Capítulo 1

## *Introducción*

La preocupación generalizada que ha provocado el deterioro ambiental debido a la combustión del diesel que se produce actualmente, está obligando a efectuar cambios sustanciales en sus especificaciones, principalmente para el diesel que se emplea en vehículos automotores. Actualmente queda muy claro que la calidad de este combustible deberá ser modificada para mejorar la eficiencia de combustión así como el funcionamiento del sistema de limpieza de los gases de escape. La Unión Europea (UE) acordó reducir el contenido de azufre en el diesel a 350 partes por millón en peso para el año 2000 y a 50 partes por millón a partir del año 2005. Por su parte la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) de los Estados Unidos de América ha establecido 500 partes por millón como límite superior promedio para el diesel que se emplea en maquinaria y equipo a partir del año 2007 y 15 partes por millón para el diesel destinado a vehículos automotores en el año 2010. El diesel que se produce a través del proceso convencional (Furimsky, 1998) por lo general presenta un contenido de azufre de entre 250 a 500 partes por millón, dependiendo de la calidad del crudo alimentado y actualmente se sabe que el diseño de un proceso que permita la hidrodesulfuración (HDS) profunda de este producto presenta una dificultad mayor debido principalmente a la presencia de un tipo de compuestos azufrados: dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados alquilados, en particular el 4-metildibenzotiofeno (4-MeDBT) y el 4, 6-dimetildibenzotiofeno (4, 6-DiMeDBT), siendo éste último el menos reactivo en la HDS (Whitehurst *et al.* 1998). Las reacciones de HDS en fase líquida de estos compuestos han sido estudiadas y revisadas por diversos autores (Houalla *et al.* 1978, Broderick *et al.* 1981, Girgis *et al.* 1991, Vanrysselberghe *et al.* 1996, Vanrysselberghe *et al.* 1998). En este sentido, han sido propuestos diversos esquemas tecnológicos, sin embargo la aplicación de destilación acompañada por reacción química para la HDS profunda del diesel podría ser una opción viable (Taylor *et al.* 2000, Pérez Cisneros *et al.* 2002, Gonzáles Villalba, 2004, Viveros García *et al.* 2005). La aplicación de este concepto en el proceso de hidrodesulfuración profunda del diesel requiere un análisis cuidadoso del sistema reactivo, por lo menos, en tres aspectos fundamentales:

- ❖ Mecanismos de reacción y modelos cinéticos
- ❖ Caracterización termodinámica del sistema reactivo
- ❖ Fenómenos de transporte

Es muy importante disponer de modelos cinéticos que representen de forma adecuada el comportamiento de las reacciones químicas involucradas en los mecanismos aceptados para la HDS de los compuestos azufrados menos reactivos presentes en el diesel, ya que la selección de una cinética inapropiada conduciría al diseño de procesos carentes de confiabilidad. Por otra parte, algunos procesos nuevos requieren del conocimiento de las propiedades termodinámicas de los compuestos puros y/o de sus mezclas que serán sometidos a una transformación, en particular de las *propiedades críticas* del sistema. Por lo tanto, el análisis termodinámico constituye un aspecto de gran trascendencia en el diseño de procesos, desde contar con las propiedades termodinámicas de los compuestos presentes en la mezcla reactiva como la caracterización apropiada de su comportamiento en el equilibrio de fases para determinar la viabilidad de separación. Así que uno de los principales problemas a los que hay que enfrentarse para llevar a cabo un análisis termodinámico, es la falta de información sobre las propiedades termodinámicas (*propiedades críticas*) de los compuestos menos reactivos presentes en el diesel y de sus respectivos productos en las reacciones de HDS. Diversos autores (Marrero *et al.* 2001) han desarrollado métodos para la estimación de propiedades termodinámicas, en particular para compuestos puros, sin embargo la gran mayoría de los procesos involucran mezclas multicomponente. Por tal razón, es conveniente contar con metodologías confiables para estimar las propiedades termodinámicas de mezclas. Finalmente considerar un análisis del sistema reactivo en términos de fenómenos de transporte, resulta ser, por mucho, el aspecto más complejo y éste análisis no está incluido en el presente trabajo, debido a que para llevarlo a cabo es necesario el conocimiento de los coeficientes de transporte para el cálculo de las velocidades de transferencia de calor y masa, y su determinación experimental conlleva una tarea bastante difícil.

En este trabajo se plantea una metodología de cálculo para la estimación de propiedades críticas de sistemas reactivos, basada en el cálculo del equilibrio de fases con reacción química a través del concepto de mapas de curvas residuales y en particular para las reacciones de HDS de los compuestos azufrados menos reactivos presentes en el diesel.

## 1.1 Estado del Arte

La predicción de propiedades críticas de mezclas multicomponente no reactivas es un aspecto importante del cálculo del equilibrio de fases. El cálculo de puntos críticos es una tarea difícil, debido a que la mayoría de los modelos termodinámicos son incapaces de describir el comportamiento de las mezclas en la vecindad del punto crítico con suficiente exactitud. De acuerdo con Stockfleth *et al.* (1998), se han reportado tres métodos para determinar las propiedades críticas de mezclas multicomponente no reactivas: 1) **método empírico**, 2) **método indirecto** y 3) **método directo**.

El **método empírico** se basa en el uso de propiedades en exceso o factores de corrección ajustados. Entre los primeros procedimientos empíricos propuestos para la estimación de las propiedades críticas de mezclas multicomponente están los desarrollados por Kurata y Katz (1942) para mezclas de hidrocarburos volátiles y el de Organick (1953) para sistemas de hidrocarburos complejos. Posteriormente Davis *et al.* (1954) modificaron el método original propuesto por Kurata y Katz (1942) para aplicarlo a sistemas ligeros de gas natural. Estos procedimientos hacen uso de correlaciones gráficas con parámetros tales como; presión y temperatura pseudo críticas, punto de ebullición promedio, peso molecular equivalente promedio o temperatura crítica promedio. El procedimiento de Davis *et al.* (1954) representa uno de los primeros intentos en hacer uso de un parámetro de interacción binaria ajustado para predecir propiedades críticas de mezclas multicomponente. Por otra parte Etter y Kay (1961) desarrollaron correlaciones empíricas para estimar la presión y temperatura críticas de sistemas binarios y multicomponentes de hidrocarburos *n*-parafínicos. Spencer *et al.* (1973) presentaron una evaluación en donde compararon las diferentes correlaciones empíricas propuestas para la estimación de las propiedades críticas de mezclas multicomponente. De acuerdo con Spencer *et al.* (1973), los métodos empíricos que presentan mayor exactitud son:

1. El método de Li (1971) para estimar la temperatura crítica.
2. El método de Kreglewski y Kay (1969) para estimar la presión crítica.
3. El método de Chueh y Prausnitz (1967) para estimar todas las propiedades críticas.

El **método indirecto** se basa en la construcción de la envolvente de fases y se extrapola hacia el punto en donde las fases en equilibrio son idénticas (Asselineau *et al.* 1979 y Michelsen, 1980). De acuerdo con Stockfleth *et al.* (1998), el método indirecto por lo general no es tan eficiente como el método directo, ya que el método indirecto puede llegar a requerir un gran número de cálculos de equilibrio para obtener un solo punto crítico, además de que no es tan exacto como el método directo. Para una descripción más detallada del método indirecto, puede remitirse al trabajo de Sadus (1994).

El **método directo** consiste en resolver las ecuaciones que establecen los criterios termodinámicos rigurosos para la existencia de un punto crítico que fueron establecidos por Gibbs (1928). Los primeros intentos que se llevaron a cabo fueron limitados a mezclas binarias (Redlich y Kister, 1962; Joffe y Zudkevich, 1967; Spear *et al.* 1969; Hissong y Kay, 1970) y mezclas ternarias (Spear *et al.* 1971). Hicks y Young (1975) presentaron una revisión más detallada del trabajo experimental y teórico en el cálculo de propiedades críticas para mezclas binarias.

La aplicación de los criterios termodinámicos rigurosos desarrollados por Gibbs (1928) para el estado crítico de mezclas multicomponente, fue realizada por Peng y Robinson (1977), empleando una ecuación de estado cúbica (Peng y Robinson, 1976). Este método consiste en evaluar  $NC^2 - 2NC + 3$  determinantes de orden  $NC - 1$  en donde  $NC$  representa el número de componentes. La evaluación de estos determinantes implica un gran esfuerzo de cómputo; proporcional a  $NC^5$ .

Para minimizar el esfuerzo de cómputo, Heidemann y Khalil (1980), desarrollaron un algoritmo robusto y eficiente para el cálculo de puntos críticos en mezclas multicomponente. Ellos propusieron formas equivalentes de los criterios termodinámicos desarrollados por Gibbs (1928) en términos de la energía libre de Helmholtz. El método se basa en un análisis de estabilidad de fases. El método de Heidemann y Khalil (1980) es superior al método desarrollado por Peng y Robinson (1977), ya que requiere de un esfuerzo de cómputo proporcional a  $NC^3$  (siendo  $NC$  el número de componentes) comparado a  $NC^5$  que se requiere en el método de Peng y Robinson (1977).

Para reducir aún más el esfuerzo de cómputo, este procedimiento ha sido mejorado por otros autores, por ejemplo, Billingsley y Lam (1986), Eaton (1988), Kolar y Kojima (1996), Michelsen (1980), Michelsen y Heidemann (1981).

Stradi *et al.* (2001) propusieron una nueva metodología numérica para resolver el sistema de ecuaciones no lineales que describe la formulación de Heidemann y Khalil (1980) de las condiciones de criticalidad. El procedimiento usado por Stradi *et al.* (2001), se basa en un análisis de intervalos a través del método IN/GB (Newton-Bisección Generalizado). Este procedimiento de acuerdo con los autores, es independiente de los valores iniciales y garantiza la localización de todos los puntos críticos de una mezcla multicomponente.

Recientemente Henderson *et al.* (2004) desarrollaron una nueva metodología para el cálculo de puntos críticos en mezclas multicomponente. Su procedimiento se basa en formular el problema de cálculo de puntos críticos como un problema de optimización global. De acuerdo con los autores, tal formulación ofrece muchas ventajas, entre ellas, la capacidad del método de localizar más de un punto crítico. Para resolver el problema de optimización emplean un método estocástico cuya convergencia no depende de los estimados iniciales y que converge preferentemente a un mínimo global.

Como se mencionó en la parte introductoria, algunos procesos nuevos requieren del conocimiento de las propiedades críticas de los componentes puros y/o de sus mezclas. Tal es el caso del empleo de fluidos supercríticos (FSC) en la industria química. En años recientes, las industrias han venido utilizando FSC, particularmente dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) como disolvente para un gran número de aplicaciones que van desde la extracción de cafeína, esencias, síntesis de productos con un alto valor agregado tales como geraniol, nerol y citronelol a partir de citral, hasta el tratamiento y eliminación de desechos orgánicos. Otro aspecto importante en el uso de FSC, es que se pueden promover condiciones de reacción que favorecen la formación del producto deseado evitando reacciones secundarias. En el caso de la estimación de las propiedades críticas para sistemas reactivos, solo se cuenta con información experimental para algunos sistemas. Wang *et al.* (2003) y Touping *et al.* (2004) reportan las propiedades críticas de las mezclas reactivas para la alquilación de benceno con propeno y para la esterificación del ácido

acético con etanol, respectivamente. En ambos casos concluyen que las propiedades críticas de la mezcla reactiva cambian con el grado de avance de la reacción, así como de la relación inicial de benceno/ propeno y ácido acético/etanol.

En el caso de la esterificación de ácido acético con etanol, concluyen que la adición de un disolvente apropiado, como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), llevando la reacción a 5.86 MPa y 333 K la conversión de equilibrio se incrementa del 63% al 72%. Sin embargo, de acuerdo con Touping *et al.* (2004), existen algunas contradicciones al tratar de explicar los efectos del disolvente debido a la falta de conocimiento de las propiedades críticas del sistema reactivo. Con la adición de CO<sub>2</sub>, las propiedades críticas de la mezcla reactiva dependen en gran medida de la concentración de CO<sub>2</sub> presente en la mezcla reactiva inicial. **De acuerdo con sus resultados obtenidos experimentalmente, concluyen que la temperatura crítica de la mezcla reactiva decrece con el aumento en el contenido de CO<sub>2</sub> en la mezcla reactiva inicial y la presión crítica primero presenta un incremento con la adición de CO<sub>2</sub> hasta alcanzar un valor máximo en  $x_{CO_2} \approx 0.7$ , y después decrece con el aumento en el contenido de CO<sub>2</sub>.**

Por otra parte, mencionan que el incremento en la conversión de equilibrio en este caso no puede ser atribuido a una densidad local y/o una composición local de la mezcla reactiva cerca del punto crítico. En realidad, la mezcla reactiva es separada en dos fases, líquido y vapor. El mecanismo en tal caso parece involucrar tanto la solubilización preferencial de uno de los productos, el acetato de etilo, en la fase vapor rica en CO<sub>2</sub> y los efectos de la presión sobre la no idealidad de la fase líquida. Esto también justifica la opinión de que el CO<sub>2</sub> no tiene que estar en un estado supercrítico para ser un medio de reacción viable. En este sentido, el conocimiento de las propiedades críticas es de gran utilidad para determinar el comportamiento que tendrá el equilibrio de fases a altas presiones de la mezcla reactiva y determinar las condiciones de operación para llevar a cabo la reacción bajo condiciones supercríticas o cercanas al punto crítico.

Debido a las razones expuestas anteriormente con relación a la obtención de un diesel con bajo contenido de azufre, es necesario llevar a cabo la caracterización termodinámica del sistema reactivo con el propósito de diseñar procesos menos nocivos al medio ambiente.

## 1.2 Motivación y objetivos

El estudio de las propiedades críticas de mezclas reactivas es de gran importancia cuando la reacción se lleva a cabo en regiones cercanas al punto crítico. Existen en la literatura estudios experimentales de esquemas de reacción en regiones supercríticas o regiones cercanas al punto crítico de la mezcla (Subramaniam *et al.* 1986). Sin embargo, no sería práctico determinar experimentalmente las propiedades críticas de mezclas reactivas en el momento que se requieran, ya que implicaría, entre otras cosas un alto costo en términos económicos. Por otra parte, como se mencionó en la sección anterior, algunos procesos nuevos requieren del conocimiento de las propiedades críticas de los compuestos puros y/o de sus mezclas, en particular las reacciones que involucran los compuestos menos reactivos presentes en el diesel. En este caso, lo más factible es desarrollar metodologías, que puedan estimar en forma confiable dichas propiedades, por tal motivo se plantean los siguientes objetivos.

El trabajo tiene como objetivo general:

- ❖ La elaboración de herramientas conceptuales y de cómputo para la estimación de las propiedades críticas de un sistema reactivo.

Con los siguientes objetivos particulares:

1. Evaluación del equilibrio de fases con reacción química empleando el concepto de *mapas de curvas residuales* para los sistemas reactivos que involucran los compuestos menos reactivos presentes en el diesel DBT, 4-MeDBT y 4, 6-DiMeDBT.
2. Hacer uso de la metodología propuesta por Heidemann y Khalil (1980) para la estimación de las propiedades críticas del sistema reactivo.
3. Visualización gráfica del sistema reactivo a través del concepto de *elemento* propuesto por Pérez Cisneros *et al.* (1997).

4. Construcción de diagramas de fases reactivos para visualizar mejor el efecto que presentan la temperatura y presión sobre el comportamiento del sistema reactivo.



## Capítulo 2

# *Definición del sistema reactivo y el concepto de elemento*

La mayoría de los trabajos relacionados al diseño de procesos de separaciones reactivas, principalmente la destilación reactiva, se basan en las variables de composición transformadas propuestas por Barbosa y Doherty (1987) para la visualización gráfica del proceso de reacción-separación. Una alternativa a esta aproximación es el concepto de *elemento* propuesto por Pérez Cisneros *et al.* (1997). De acuerdo con Pérez Cisneros *et al.* (1997) una de las ventajas que ofrece esta representación en términos de *elementos*, es que reduce el dominio de composición y simplifica el cálculo del equilibrio de fases con reacción química. También la visualización gráfica del comportamiento del equilibrio de fases con reacción química a través de diagramas de fases reactivos y/o mapas de curvas residuales reactivos, representada en términos de *elementos* es simplificada. Este capítulo describe principalmente el concepto de *elemento* aplicado a las reacciones de HDS de los compuestos menos reactivos (más refractarios) presentes en el diesel, DBT, 4-MeDBT y 4,6-DiMeDBT.

## 2.1 El sistema reactivo y el concepto de "elemento"

Con base en lo discutido anteriormente en la parte introductoria y dada la necesidad del conocimiento de las propiedades termodinámicas para una mejor caracterización del equilibrio de fases en sistemas reactivos, los sistemas reactivos bajo estudio serán las reacciones de HDS de los compuestos más refractarios (menos reactivos) presentes en el diesel (DBT, 4-MeDBT y 4, 6-DiMeDBT). De manera general, ha sido aceptado que la eliminación de azufre de los compuestos más refractarios presentes en el diesel, procede a través de dos rutas posibles de reacción. La primera ruta consiste en la extracción directa del átomo de azufre de la molécula azufrada, y se le conoce como hidrogenólisis o desulfuración directa. La segunda ruta comprende una pre-hidrogenación de uno de los anillos aromáticos del compuesto azufrado con la ulterior extracción del átomo de azufre, a esta ruta se le denomina hidrogenación. Por ejemplo, en el esquema de reacción para la HDS del 4, 6-DiMeDBT figura 2.1 (Vanrysselbergue *et al.* 1998) la hidrogenación del compuesto azufrado, previa al retiro del átomo de azufre, forma intermediarios parcialmente hidrogenados que son altamente reactivos y se desulfuran directamente a 3-MeCHT y H<sub>2</sub>S. Por otra parte, en la ruta de hidrogenólisis se forman 3, 3'-DiMeBPH y H<sub>2</sub>S. Posteriormente el 3, 3'-DiMeBPH se hidrogena para formar 3-MeCHT.

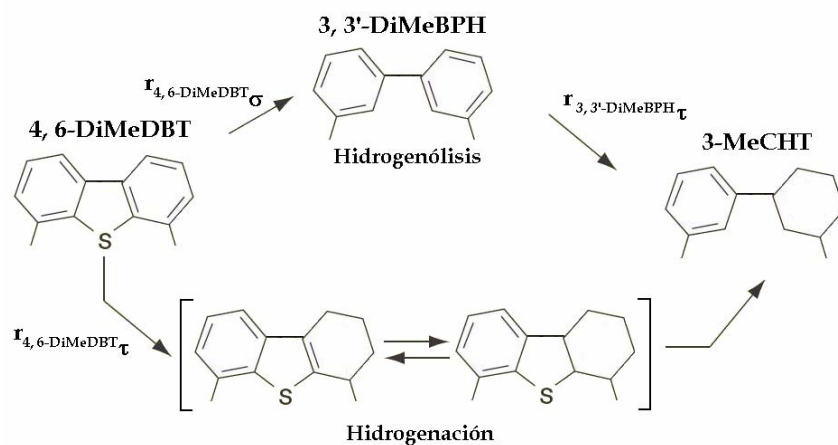
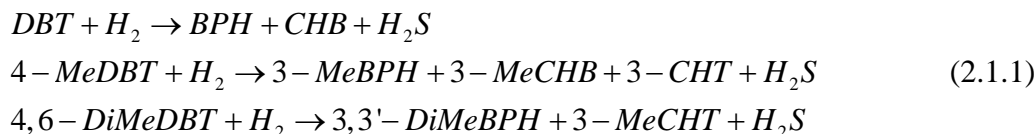
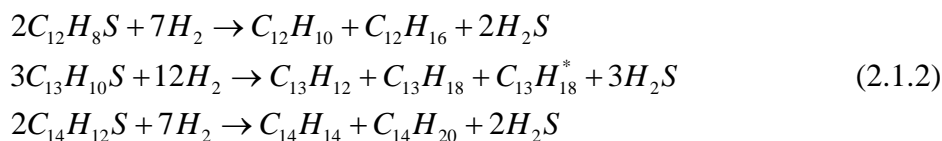


Figura 2.1 Rutas de reacción para la HDS del 4, 6-DiMeDBT.

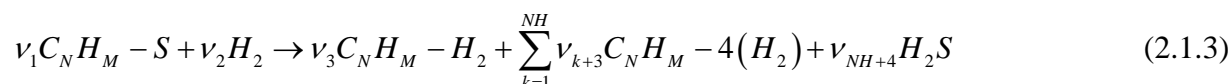
De acuerdo con el esquema de reacción descrito arriba, por lo menos una de las siguientes reacciones para la hidrodesulfuración de los compuestos azufrados, puede llevarse a cabo:



Estas reacciones, pueden ser escritas en forma balanceada como:



Para el análisis del sistema reactivo, las diferentes especies involucradas en la HDS de los compuestos azufrados, pueden ser englobadas en la siguiente reacción general:

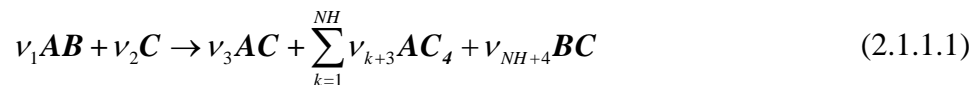


En donde  $v_i$  representa el coeficiente estequiométrico del componente  $i$  en cada una de las reacciones y se considera positivo para los productos y negativo para los reactivos,  $C_N H_M$  representa la parte orgánica del compuesto azufrado (DBT, 4-MeDBT o 4, 6-DiMeDBT),  $C_N H_M - H_2$  representa los productos de la reacción de hidrogenólisis y  $C_N H_M - 4(H_2)$  los productos de la reacción de hidrogenación del compuesto azufrado correspondiente.  $NH$  toma en cuenta el número de isómeros en la reacción de HDS del 4-MeDBT, la cual presenta dos isómeros el 3-MeCHB ( $C_{13}H_{18}$ ) y 3-CHT ( $C_{13}H_{18}^*$ ), como lo exhibe la ec. (2.1.2).

### 2.1.1 Visualización gráfica del sistema reactivo

Para la representación gráfica del sistema reactivo, en principio las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación pueden ser tratadas por separado para cada compuesto azufrado. Suponiendo una mezcla reactiva con solo un componente azufrado y una especie inerte como disolvente, y empleando el concepto de “elemento” propuesto por Pérez Cisneros *et al.* (1997) es posible llevar

a cabo la representación del sistema reactivo como se describe a continuación. La ecuación (2.1.3) puede ser rescrita en términos de *elementos* como:



En donde el elemento  $\mathbf{A}$  representa la parte orgánica del compuesto azufrado,  $\mathbf{B}$  el átomo de azufre,  $\mathbf{C}$  la molécula de hidrogeno,  $\mathbf{AC}$  los productos de la reacción de hidrogenólisis,  $\mathbf{AC}_k$  los productos de la reacción de hidrogenación,  $\mathbf{BC}$  la molécula de ácido sulfhídrico. Considerando que estas reacciones se verifican en fase líquida, se debe tomar en cuenta la presencia de un disolvente; es decir, una especie invariante a lo largo del curso de la reacción, el cual se introduce como el *elemento D*. De esta forma se puede construir la matriz de *elementos* para la HDS del DBT, 4-MeDBT y 4, 6-DiMeDBT.

**Ejemplo 2-1** Construcción de la matriz de *elementos* para la HDS del DBT, 4-MeDBT y 4, 6-DiMeDBT.

---

Las reacciones de HDS que presentan los compuestos azufrados DBT (Broderick *et al.* 1981) y 4, 6-DiMeDBT (Vanrysselberghe *et al.* 1998) son factibles de escribir bajo la misma representación por *elementos*, ya que solo presentan un producto de reacción para las reacciones individuales de hidrogenólisis e hidrogenación. De acuerdo con la ec. (2.1.1.1) se tiene:



De donde se obtienen las siguientes matrices de *elementos*:

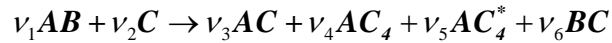
		<i>índice i</i>					
<i>componente</i>		1	2	3	4	5	6
<i>índice j</i>	<i>elemento</i>	DBT	H <sub>2</sub>	BPH	CHB	H <sub>2</sub> S	<i>disolvente</i>
1	$\mathbf{A} = \text{C}_{12}\text{H}_8$	$v_1$	0	$v_3$	$v_4$	0	0
2	$\mathbf{B} = \text{S}$	$v_1$	0	0	0	$v_5$	0
3	$\mathbf{C} = \text{H}_2$	0	$v_2$	$v_3$	$4v_4$	$v_5$	0
4	$\mathbf{D} = \text{disolvente}$	0	0	0	0	0	$v_6$

**Capítulo 2. Definición del sistema reactivo y el concepto de elemento**

---

<i>índice i</i>		1	2	3	4	5	6
<i>componente</i>		4, 6-DiMeDBT	H <sub>2</sub>	3, 3'-DiMeBPH	3-MeCHT	H <sub>2</sub> S	<i>disolvente</i>
<i>índice j</i>	<i>elemento</i>						
1	<b>A</b> = C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	v <sub>1</sub>	0	v <sub>3</sub>	v <sub>4</sub>	0	0
2	<b>B</b> = S	v <sub>1</sub>	0	0	0	v <sub>5</sub>	0
3	<b>C</b> = H <sub>2</sub>	0	v <sub>2</sub>	v <sub>3</sub>	4v <sub>4</sub>	v <sub>5</sub>	0
4	<b>D</b> = <i>disolvente</i>	0	0	0	0	0	v <sub>6</sub>

Por otra parte las reacciones involucradas en la HDS del 4-MeDBT varían con respecto a las anteriores ya que presentan dos productos de hidrogenación, los cuales se pueden agrupar en la representación por *elementos* debido a que son isómeros (Vanrysselbergue *et al.* 1998), de manera que la reacción general se escribe en la siguiente forma:



y la matriz de *elementos* es:

<i>índice i</i>		1	2	3	4	5	6	7
<i>componente</i>		4-MeDBT	H <sub>2</sub>	3-MeBPH	3-MeCHB	3-CHT	H <sub>2</sub> S	<i>disolvente</i>
<i>índice j</i>	<i>elemento</i>							
1	<b>A</b> = C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	v <sub>1</sub>	0	v <sub>3</sub>	v <sub>4</sub>	v <sub>5</sub>	0	0
2	<b>B</b> = S	v <sub>1</sub>	0	0	0	0	v <sub>6</sub>	0
3	<b>C</b> = H <sub>2</sub>	0	v <sub>2</sub>	v <sub>3</sub>	4v <sub>4</sub>	4v <sub>5</sub>	v <sub>6</sub>	0
4	<b>D</b> = <i>disolvente</i>	0	0	0	0	0	0	v <sub>7</sub>

---

La figura 2.2 representa el espacio de composición por medio de *elementos* del sistema reactivo descrito por la reacción química general ec. (2.1.1.1), en donde se localizan cada uno de los componentes que intervienen en las reacciones de HDS definidas por la ec. (2.1.2), incluyendo el disolvente.

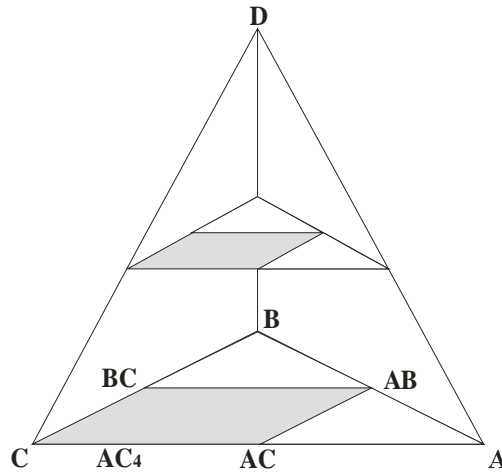


Figura 2.2 Espacio de composición tridimensional del sistema reactivo representado por elementos.

En donde:

$$AB = \left\{ \begin{array}{l} \text{DBT} \\ \text{4-MeDBT} \\ \text{4,6-DiMeDBT} \end{array} \right\}$$

$$AC = \left\{ \begin{array}{l} \text{BPH} \\ \text{3-MeBPH} \\ \text{3,3-DiMeBPH} \end{array} \right\}$$

$$AC_4 = \left\{ \begin{array}{l} \text{CHB} \\ \text{3-MeCHB} \\ \text{3-MeCHT} \end{array} \right\} \quad AC_4^* = \{3\text{-CHT}\}$$

$$BC = \{H_2S\} \quad C = \{H_2\} \quad D = \{Disolvente\}$$

Con el propósito de cuantificar los *elementos* en el espacio de composición definido por la figura 2.2, se introduce el concepto de fracción de *elemento*, que implica el cálculo de la cantidad  $b_j^I$ . De acuerdo con Pérez Cisneros *et al.* (1997), establecen que la cantidad  $b_j^I$  se puede calcular de acuerdo con la distribución observada en la matriz de *elementos*, a través de los coeficientes

estequiométricos  $v_i$  y las fracciones mol  $x_i$ , de las especies involucradas, mientras que la cantidad  $b_T^l$  es la suma de  $b_j^l$  para todos los *elementos* presentes.

$$b_j^l = L \sum_{i=1}^{NC} A_{ji} x_i \quad (2.1.1.2)$$

$$b_T^l = L \sum_{k=1}^{NE} \sum_{i=1}^{NC} A_{ki} x_i \quad (2.1.1.3)$$

$NC$  representa el número de componentes presentes en la fase líquida,  $NE$  el número de *elementos*,  $L$  es la cantidad de líquido y  $A_{ji}$  es el número de *elementos* químicos  $j$  presentes en el componente  $i$  que se cuantifica a través del coeficiente estequiométrico.

**Ejemplo 2-2** Cálculo de  $b_j^l$  y  $b_T^l$  para las reacciones de HDS del DBT y 4, 6-DiMeDBT.

---

De acuerdo con la distribución de *elementos* del ejemplo 2-1 para las reacciones de HDS del DBT y 4, 6-DiMeDBT se observa que ambas reacciones pueden ser representadas bajo un esquema similar en términos de *elementos*, ya que se tiene  $NE = 4$  *elementos* y  $NC = 6$  *componentes* en cada caso. De acuerdo con la ec. (2.1.1.2) la cantidad  $b_j^l$  se calcula como:

*elemento A* ( $j = 1, i = 1, 2, \dots, NC$ )

$$b_A^l = L(v_1 x_1 + v_2 x_2 + v_3 x_3 + v_4 x_4 + v_5 x_5 + v_6 x_6)$$

De acuerdo con la matriz de *elementos* del ejemplo 2-1, se observa que  $v_2 = v_5 = v_6 = 0$ , y la expresión anterior se reduce a:

$$b_A^l = L(v_1 x_1 + v_3 x_3 + v_4 x_4)$$

*elemento B* ( $j = 2, i = 1, 2, \dots, NC$ )

$$b_B^l = L(v_1 x_1 + v_5 x_5)$$

*elemento C* ( $j = 3, i = 1, 2, \dots, NC$ )

$$b_C^l = L(v_2x_2 + v_3x_3 + 4v_4x_4 + v_5x_5)$$

*elemento D* ( $j = 4, i = 1, 2, \dots, NC$ )

$$b_D^l = L(v_6x_6)$$

De acuerdo con la ec. (2.1.1.3), la cantidad  $b_T^l$  se calcula como:

$$b_T^l = b_A^l + b_B^l + b_C^l + b_D^l$$

$$b_T^l = 2(v_1x_1 + v_3x_3 + v_5x_5) + v_2x_2 + 5v_4x_4 + v_6x_6$$


---

La fracción de *elemento* (cantidad de *elemento j* / cantidad total de *elementos*) esta dada por:

$$W_j^l = \frac{b_j^l}{b_T^l} = \frac{L \sum_{i=1}^{NC} A_{ji} x_i}{L \sum_{k=1}^{NE} \sum_{i=1}^{NC} A_{ki} x_i} = \frac{\sum_{i=1}^{NC} A_{ji} x_i}{\sum_{k=1}^{NE} \sum_{i=1}^{NC} A_{ki} x_i} \quad (2.1.1.4)$$

Esta transformación nos permite representar sistemas reactivos multicomponente en diagramas de dos o tres dimensiones. Un ejemplo ilustrará la aplicación de este concepto.

**Ejemplo 2-3** Cálculo de la fracción de *elemento* para la HDS del 4, 6-DiMeDBT.

---

Haciendo uso de la ec. (2.1.1.4) y del ejemplo 2-2 se obtiene:

$$W_A^l = \frac{v_1x_1 + v_3x_3 + v_4x_4}{2(v_1x_1 + v_3x_3 + v_5x_5) + v_2x_2 + 5v_4x_4 + v_6x_6} \quad (2.1.1.5)$$



$$W_B^I = \frac{v_1 x_1 + v_5 x_5}{2(v_1 x_1 + v_3 x_3 + v_5 x_5) + v_2 x_2 + 5v_4 x_4 + v_6 x_6} \quad (2.1.1.6)$$

$$W_C^I = \frac{v_2 x_2 + v_3 x_3 + 4v_4 x_4 + v_5 x_5}{2(v_1 x_1 + v_3 x_3 + v_5 x_5) + v_2 x_2 + 5v_4 x_4 + v_6 x_6} \quad (2.1.1.7)$$

$$W_D^I = \frac{v_6 x_6}{2(v_1 x_1 + v_3 x_3 + v_5 x_5) + v_2 x_2 + 5v_4 x_4 + v_6 x_6} \quad (2.1.1.8)$$

En donde  $x_i$  es la fracción mol de cada componente en la fase líquida. De acuerdo con la definición de fracción de *elemento*, las diferentes especies que participan en la reacciones de HDS para cada sistema reactivo pueden ser localizadas en el espacio tridimensional de composición. Las ec. (2.1.1.5-2.1.1.8) se resuelven para cada componente y se obtienen las fracciones de *elementos* que representan a los componentes puros, como se ejemplifica a continuación para la reacción de HDS del 4, 6-DiMeDBT.

Componente 1: 4, 6-DiMeDBT puro;  $x_1 = 1, x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = x_6 = 0$

Coordenadas:  $(W_A^I, W_B^I, W_C^I, W_D^I) = (0.5, 0.5, 0, 0)$

Componente 2: H<sub>2</sub> puro;  $x_2 = 1, x_1 = x_3 = x_4 = x_5 = x_6 = 0$

Coordenadas:  $(W_A^I, W_B^I, W_C^I, W_D^I) = (0, 0, 1, 0)$

Componente 3: 3, 3'-DiMeBPH puro;  $x_3 = 1, x_1 = x_2 = x_4 = x_5 = x_6 = 0$

Coordenadas:  $(W_A^I, W_B^I, W_C^I, W_D^I) = (0.5, 0, 0.5, 0)$

Componente 4: 3-MeCHT puro;  $x_4 = 1, x_1 = x_2 = x_3 = x_5 = x_6 = 0$

Coordenadas:  $(W_A^I, W_B^I, W_C^I, W_D^I) = (0.2, 0, 0.8, 0)$

Componente 5: H<sub>2</sub>S puro;  $x_5 = 1, x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = x_6 = 0$

Coordenadas:  $(W'_A, W'_B, W'_C, W'_D) = (0, 0.5, 0.5, 0)$

Componente 6: Disolvente puro;  $x_6 = 1, x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = 0$

Coordenadas:  $(W'_A, W'_B, W'_C, W'_D) = (0, 0, 0, 1)$

Para los casos del DBT y 4-MeDBT se procede de manera análoga para obtener los valores de las fracciones de *elemento* que representan a las diferentes especies involucradas en cada sistema reactivo.

---

Por otra parte, las reacciones químicas que ocurren, solamente proceden para mezclas que se localizan en los puntos internos de la región sombreada de la figura 2.2, que corresponde a la zona reactiva, ya que cualquier punto fuera de esta zona representa una combinación de elementos **A**, **B** y **C** que no corresponde con ningún compuesto involucrado en las reacciones químicas que se verifican en el proceso de HDS de los compuestos azufrados. El razonamiento anterior conduce a un nuevo planteamiento: los diagramas reactivos de fases pueden ser representados en forma adecuada por medio de un espacio de composición bidimensional-triangular con coordenadas normalizadas. Esto es posible debido a que la zona reactiva siempre corresponde a un espacio bidimensional triangular restringido donde las fracciones de los *elementos* dan lugar a las diversas combinaciones de los compuestos involucrados en la reacciones de HDS. Por lo que es perfectamente posible observar el comportamiento de equilibrio de fases con reacción química en fase líquida del sistema en diagramas de fases triangulares reactivos.



## 2.1.2 Modelos Cinéticos

Para poder estudiar el equilibrio de fases con reacción química, es necesario disponer de expresiones que exhiban el comportamiento de las reacciones químicas que se verifican en el proceso con el tiempo. Es decir, contar con modelos cinéticos de las reacciones químicas. En este trabajo se emplean los modelos cinéticos para las reacciones de hidrodesulfuración de los compuestos más refractarios presentes en el diesel, que han sido desarrollados experimentalmente y reportados por otros investigadores, y que a continuación se resumen en las tablas 2-1, 2-2 y 2-3.

<b>Tabla 2-1 Modelos Cinéticos Para la HDS del DBT en Fase Líquida.</b> (Broderick <i>et al.</i> 1981)	
<b>Solvente:</b> n-hexadecano <b>Intervalo de Temperatura:</b> 548-598 K <b>Catalizador:</b> CoO-MoO <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <b>Presión:</b> 1.8 x 10 <sup>7</sup> Pa (180 bar)	<b>Hidrogenólisis</b>
	$r_{DBT,\sigma} = \frac{k_{DBT,\sigma} K_{DBT,\sigma} K_{H_2,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + K_{H_2S} C_{H_2S}\right)^2 \left(1 + K_{H_2,\sigma} C_{H_2}\right)}$
	<b>Hidrogenación</b>
	$r_{DBT,\tau} = \frac{k_{DBT,\tau} K_{DBT,\tau} K_{H_2,\tau} C_{DBT} C_{H_2}}{1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT}}$

<b>Tabla 2-2 Modelos Cinéticos Para la HDS del 4-MeDBT en Fase Líquida.</b> (Vanrysselbergue <i>et al.</i> 1998)	
<b>Solvente:</b> Parapur <b>Intervalo de Temperatura:</b> 553-593 K <b>Catalizador:</b> CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <b>Presión:</b> 80 bar	<b>Hidrogenólisis</b>
	$r_{4-MeDBT,\sigma} = \frac{k_{4-MeDBT,\sigma} K_{4-MeDBT,\sigma} K_{H,\sigma} C_{4-MeDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{4-MeDBT,\sigma} C_{4-MeDBT} + \sqrt{K_{H,\sigma} C_{H_2}} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S}\right)^3}$
	<b>Hidrogenación</b>
	$r_{4-MeDBT,\tau}^1 = \frac{k_{4-MeDBT,\tau}^1 K_{4-MeDBT,\tau} K_{H,\tau} C_{4-MeDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{4-MeDBT,\tau} C_{4-MeDBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}}\right)^3}$
	$r_{4-MeDBT,\tau}^2 = \frac{k_{4-MeDBT,\tau}^2 K_{4-MeDBT,\tau} K_{H,\tau} C_{4-MeDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{4-MeDBT,\tau} C_{4-MeDBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}}\right)^3}$

En ambos trabajos se establece que el modelo cinético de la reacciones de hidrodesulfuración de los compuestos azufrados referidos, es del tipo LHHW y que el catalizador empleado, en términos de selectividad, posee dos sitios activos, los sitios catalíticos tipo σ, que favorecen la

ruta de reacción de hidrogenólisis y los sitios catalíticos tipo  $\tau$ , que favorecen la ruta de reacción de hidrogenación. De acuerdo con Le Gall y Froment (1998) la hidrogenación del 4-MeDBT puede arrojar a dos tipos de metil-tetrahidrodibenzotiofenos y metil-hexahydrodibenzotiofenos, dependiendo que anillo de la molécula del 4-MeDBT sea atacado por el átomo de hidrógeno. Por eso se presentan dos expresiones para la ruta de hidrogenación, las cuales se muestran en la tabla 2-3.

<b>Tabla 2-3 Modelos Cinéticos Para la HDS del 4, 6-DiMeDBT en Fase Líquida.</b> (Vanrysselbergue <i>et al.</i> 1998)	
<b>Solvente:</b> Parapur <b>Intervalo de Temperatura:</b> 553-593 K <b>Catalizador:</b> CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <b>Presión:</b> 60-80 bar	<b>Hidrogenólisis</b>
	$r_{4,6-DiMeDBT,\sigma} = \frac{k_{4,6-DiMeDBT,\sigma} K_{4,6-DiMeDBT,\sigma} K_{H,\sigma} C_{4,6-DiMeDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{4,6-DiMeDBT,\sigma} C_{4,6-DiMeDBT} + \sqrt{K_{H,\sigma} C_{H_2}}\right)^3}$
	<b>Hidrogenación</b>
	$r_{4,6-DiMeDBT,\tau} = \frac{k_{4,6-DiMeDBT,\tau} K_{4,6-DiMeDBT,\tau} K_{H,\tau} C_{4,6-DiMeDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{4,6-DiMeDBT,\tau} C_{4,6-DiMeDBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}}\right)^3}$

## 2.2 Estimación de Propiedades Termodinámicas

Es sabido que la base para el diseño y simulación de la gran mayoría de las unidades de procesamiento en la industria, consiste en el conocimiento de las propiedades físicas y termodinámicas de los compuestos que son sometidos a un proceso de transformación. Sin embargo, no siempre es posible encontrar en la literatura disponible la información experimental de los compuestos de interés. En tales casos es conveniente emplear métodos de estimación, ya que no resultaría práctico llevar a cabo los experimentos para medir las propiedades de los compuestos que intervienen.

Uno de los problemas para evaluar el equilibrio de fases para el sistema descrito en la sección 2.1 es la escasa información experimental sobre las propiedades críticas y el factor acéntrico de los compuestos azufrados DBT, 4-MeDBT y 4, 6-DiMeDBT y de sus respectivos productos de las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación. Como se mencionó arriba, en este caso es más

conveniente emplear un método para obtener valores estimados de estas propiedades. En este trabajo se emplea el método de contribución de grupos desarrollado por Joback (1984).

El método de contribución de grupos desarrollado por Joback, como la mayoría de los métodos para la estimación de propiedades, considera una variable  $P_i$  como una función de la suma de las contribuciones de los diferentes grupos que forman la molécula, como se muestra en la ec. (2.2.1) truncada en uno o dos términos.

$$P_i = a_0 + a_1 \sum n_{i,j} \Delta_j + a_2 \left( \sum n_{i,j} \Delta_j \right)^2 + \dots \quad (2.2.1)$$

En donde  $n_{i,j}$  es el número de veces que aparece el grupo  $j$  en el compuesto  $i$ ,  $\Delta_j$  es el valor de la  $j$ -ésima contribución de grupos a la propiedad de interés y la variable  $P_i$  puede ser la propiedad física de interés a estimar o un parámetro para ser insertado en otro modelo, o una función de la propiedad física diseñada para mejorar el ajuste del modelo. A continuación se ilustra la aplicación del método de Joback con el siguiente ejemplo.

**Ejemplo 2-4** Estime  $T_C$ ,  $P_C$  para el 4, 6-DiMeDBT.

---

En la tabla 2.4 se muestran los tipos y el número de grupos presentes en la molécula de 4, 6-DiMeDBT así como los valores asignados a cada uno para estimar  $T_b$  (temperatura normal de ebullición),  $T_C$  (temperatura crítica) y  $P_C$  (presión crítica).

<b>Tabla 2.4 Grupos y sus contribuciones para el 4, 6-DiMeDBT</b>				
<small>(Jobak, 1984)</small>				
<i>Grupo j</i>	<i>Frecuencia</i>	<i>Contribución (<math>\Delta_j</math>) <math>T_b</math></i>	<i>Contribución (<math>\Delta_j</math>) <math>T_C</math></i>	<i>Contribución (<math>\Delta_j</math>) <math>P_C</math></i>
= CH	6	26.73	0.0082	0.0011
= C	6	131.01	0.0143	0.0008
-S-	1	52.10	0.0019	0.0051
CH <sub>3</sub>	2	23.58	0.0141	-0.0012

Para estimar las  $T_b$ ,  $T_C$  y  $P_C$  por medio del método de Joback se hace uso de las siguientes ecuaciones y de los datos de la tabla 2.4.

$$T_b = 198 + \sum n_{i,j} \Delta_j \quad (2.2.2)$$

$$T_c = T_b \left[ 0.584 + 0.965 \sum n_{i,j} \Delta_j - \left( \sum n_{i,j} \Delta_j \right)^2 \right]^{-1} \quad (2.2.3)$$

$$P_c = \left[ 0.113 + 0.0032 N_{\text{atomos}} - \sum n_{i,j} \Delta_j \right]^{-2} \quad (2.2.4)$$

$$T_b = 198 + (6)(26.73) + (6)(131.01) + 52.10 + (2)(23.58)$$

$$T_b = 643.70 \text{ K}$$

$$T_c = 643.70 \left[ 0.584 + 0.965 \{ (6)(0.0082) + (6)(0.0143) + 0.0019 + (2)(0.0141) \} - \right. \\ \left. \{ (6)(0.0082) + (6)(0.0143) + 0.0019 + (2)(0.0141) \}^2 \right]^{-1}$$

$$T_c = 898.94 \text{ K}$$

$$P_c = \left[ 0.113 + (0.0032)(27) - (6)(0.0011) + \{ (6)(0.0008) + 0.0051 + (2)(-0.0012) \} \right]^{-2}$$

$$P_c = 29.12 \text{ bar}$$

De esta manera en la tabla 2.5 se presenta una lista de las propiedades críticas y del factor acéntrico para DBT, 4-MeDBT, 4, 6-DiMeDBT y de sus productos en las reacciones de HDS, estimadas empleando el método de Joback.

**Tabla 2.5 Propiedades estimadas a partir del método de Joback.**

Compuesto	$T_m$ (K)	$T_b$ (K)	$T_c$ (K)	$P_c$ (atm)	$\omega$
DBT	415.05	587.98	853.65	37.10	0.484
4-MeDBT	438.84	615.84	876.23	32.52	0.534
4, 6-DiMeDBT	462.63	643.70	898.94	28.74	0.584
BPH (experimental)	342.40	528.40	789.00	38.00	0.364
BPH	277.34	527.32	777.19	33.83	0.377
3-MeBPH	301.13	555.18	800.99	29.83	0.425
3, 3'-DiMeBPH	324.92	583.04	824.77	26.50	0.474
CHB	258.30	520.19	760.98	29.34	0.354
3-MeCHB	265.33	538.40	774.44	25.61	0.375
CHT	282.09	548.05	785.26	26.09	0.402
3-MeCHT	289.12	566.26	798.79	22.94	0.423
Th (experimental)	235.20	357.30	579.40	56.20	0.200
Th	234.45	357.02	579.31	56.39	0.191

En donde:

$T_m$ : temperatura normal de fusión

$T_b$ : temperatura normal de ebullición

$T_C$ : temperatura crítica

$P_C$ : presión crítica

$\omega$ : factor acéntrico

Para efectos de comparación de las propiedades estimadas por el método de Joback, en la tabla 2.5 se incluyen los valores experimentales para el BPH y Th. En el caso del Th el porcentaje máximo de error (4.5 %), corresponde a la estimación del factor acéntrico, mientras que el porcentaje mínimo de error (0.016 %) corresponde a la estimación de la temperatura crítica. Por otra parte, para el BPH el porcentaje máximo de error (9.79 %) se observa en la estimación de la presión crítica y el porcentaje mínimo de error (1.49 %) corresponde a la temperatura crítica. Estos porcentajes de error reflejan cierto grado de confiabilidad en la estimación de las propiedades críticas y el factor acéntrico a través de este método, cuyo conocimiento es determinante en el cálculo de equilibrio de fases del sistema reactivo.



# Capítulo 3

## *Metodología de Cálculo*

De acuerdo con las evaluaciones teóricas del equilibrio de fases con reacción química presentadas por Gonzáles Villalba (2004) sobre el estudio básico en la aplicación de la tecnología de destilación reactiva a la hidrodesulfuración profunda del diesel, concluye que existe una región de alta temperatura (550-660 K) donde se garantiza la eliminación casi en su totalidad de los compuestos azufrados, así mismo señala que si los compuestos azufrados no son eliminados por debajo de 700 K, la mezcla “reactiva” es llevada al parecer a una zona que está próxima a su punto crítico, lo que en principio podría dificultar el proceso de reacción-separación. Por otra parte, Viveros *et al.* (2005) con base en el análisis de las curvas residuales reactivas para la HDS del DBT, identifican una zona de alta temperatura (600-750 K) que es cercana al punto crítico de la mezcla reactiva. Como mencionan esta región de alta temperatura debe ser considerada para el diseño adecuado de una sección reactiva en una columna de destilación reactiva para la HDS del diesel. Sin embargo, no existe en la literatura disponible un estudio riguroso de las propiedades críticas para estos sistemas reactivos.

Por otra parte, para la estimación de las propiedades críticas de mezclas reactivas, se debe tener siempre en mente que las propiedades críticas de la mezcla cambian conforme la reacción transcurre, ya que las composiciones de las especies que comprenden el sistema reactivo (fase líquida) cambian con el grado de avance de la reacción (Wang *et al.* 2003, Touping *et al.* 2004). Por esta razón es necesario plantear un esquema de cálculo basado en modelos apropiados para la estimación del equilibrio de fases con reacción química. En los últimos años se ha desarrollado y aplicado el concepto de mapas de curvas residuales en el diseño y análisis de sistemas de separación azeotrópicos y extractivos para sistemas multicomponentes homogéneos, heterogéneos y reactivos, destacando los trabajos Doherty y Caldarola (1985), Barbosa y Doherty (1988), Knight y Doherty (1986), Pham y Doherty (1990), Stichlmair (1991) y Venimadhvan (1994). El interés de estos mapas radica en la analogía entre los perfiles de composición en rectificación y las curvas de destilación simple, aportando información referente a la evolución

del equilibrio con el tiempo en cada sistema. Por otra parte, muestran de manera explícita la existencia de fronteras de destilación, un concepto que es importante no solo para la síntesis de columnas de destilación sino también para el diseño de columnas. Por lo tanto, el cálculo de los mapas de curvas residuales para mezclas reactivas debe ser desarrollado, antes de cualquier tentativa en el diseño y síntesis de columnas de destilación reactivas (Barbosa y Doherty, 1988).

En este trabajo la evaluación del equilibrio de fases con reacción química se hace a través del cálculo de los mapas de curvas residuales reactivas. En este capítulo se describe la metodología propuesta para estimar los puntos críticos de este sistema reactivo empleando la metodología desarrollada por Heidemann y Khalil (1980).

### 3.1 La regla de las fases para sistemas reactivos

Una vez que se dispone de información acerca de las propiedades termodinámicas de los componentes de interés, se lleva a cabo el cálculo del equilibrio de fases del sistema reactivo, no sin antes llevar a cabo un análisis de grados de libertad aplicando la regla de las fases para sistemas reactivos.

Considerando un sistema formado por  $\pi$  fases y constituido de  $NC$  componentes identificables, el número de variables intensivas está determinado de la siguiente manera:

$$\begin{array}{ll} \text{Composición:} & \pi(NC - 1) \\ \text{Temperatura y presión en cada fase:} & 2\pi \\ \text{Número total de variables:} & \pi(NC + 1) \end{array}$$

En el estado de equilibrio, se tiene:

$$\begin{array}{ll} \text{Igualdad de temperatura:} & T^\alpha = T^\beta = T^\gamma = T^\delta = \dots = T^\pi \\ \text{Igualdad de presión:} & P^\alpha = P^\beta = P^\gamma = P^\delta = \dots = P^\pi \\ \text{Igualdad de potencial químico:} & \mu_j^\alpha = \mu_j^\beta = \mu_j^\gamma = \mu_j^\delta = \dots = \mu_j^\pi, \quad j = 1, 2, \dots, NC \end{array}$$

Lo que permite obtener el siguiente número de ecuaciones:

$$\begin{array}{ll} \text{Igualdad de temperatura:} & \pi - 1 \\ \text{Igualdad de presión:} & \pi - 1 \\ \text{Igualdad de potencial químico:} & NC(\pi - 1) \end{array}$$

Adicionalmente, se tienen las ecuaciones correspondientes al equilibrio químico:

$$\sum_{i=1}^{NC} v_{ij} \mu_i^\pi = 0, \quad j = 1, 2, \dots, NR$$

En donde  $v$  es el coeficiente estequiométrico del componente  $i$  en la reacción  $j$ ,  $NR$  es el número de reacciones químicas independientes y  $\mu$  es el potencial químico del componente  $i$  en la fase  $\pi$ .

En ciertos casos será necesario tomar en cuenta la adición de  $S$  ecuaciones que representen otro

tipo de restricciones de carácter estequiométrico; como el requerimiento de neutralidad eléctrica en sistemas de electrolitos, que conduce a una ecuación adicional relativa a la concentración de iones.

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

$$(NC + 2)(\pi - 1) + NR + S$$

El número de grados de libertad para el sistema reactivo en equilibrio es:

$$\mathbf{F} = \pi(NC + 1) - [(NC + 2)(\pi - 1) + NR + S]$$

$$\mathbf{F} = NC - NR - S + 2 - \pi$$

Por otra parte la regla de las fases de Gibbs para sistemas no reactivos esta dada por:

$$\mathbf{F} = NE + 2 - \pi$$

Se observa que:

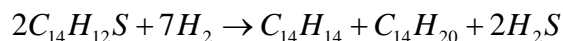
$$NE = NC - NR - S \tag{3.1}$$

$NE$  es el número mínimo de sustancias que deben estar presentes con el propósito de obtener un sistema de  $NC$  componentes. Es decir, que el sistema reactivo siempre puede obtenerse a partir de sus  $NE$  *elementos* constitutivos independientes. Es preciso señalar que estos *elementos* pueden ser átomos, moléculas o partes de moléculas (radicales) y no necesariamente *elementos* “naturales”. Por lo tanto, el único problema que queda por resolver para la aplicación de la regla de las fases para sistemas reactivos es la determinación del número de reacciones químicas independientes  $NR$ .

Determinación de NE. Es claro que cuando se conoce el número de componentes  $NC$  y el número de reacciones químicas independientes  $NR$ , la ec. (3.1) permite calcular el número  $NE$  de *elementos* independiente. Sin embargo, cuando se desconoce el número de reacciones químicas independientes es necesario aplicar un procedimiento alternativo para determinar  $NE$ .

**Ejemplo 3-1** Determine  $NE$  y  $NR$  para la HDS del 4, 6-DiMeDBT.

Determine el número  $NE$  de *elementos* independientes y el número  $NR$  de reacciones químicas independientes para el sistema reactivo en equilibrio de la HDS del 4, 6-DiMeDBT.



En la reacción de HDS para el 4, 6-DiMeDBT se tienen 5 especies químicas (4, 6-DiMeDBT,  $H_2$ , 3, 3'-DiMeBPH, 3-MeCHT y  $H_2S$ ) que incluyen 3 *elementos* naturales ( $C$ ,  $H$  y  $S$ ). Para este sistema la matriz estequiométrica es:

$NC$	<i>índice i</i>	1	2	3	4	5
$NE$	<i>componente</i>	4, 6-DiMeDBT	$H_2$	3, 3'-DiMeBPH	3-MeCHT	$H_2S$
	<i>índice j elemento</i>					
1	$C$	28	0	14	14	0
2	$H$	24	14	14	20	4
3	$S$	2	0	0	0	4

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

$$NE = \rho = 3$$

Adicionalmente, mediante el uso de la ec. (3.1) con el número de especies químicas involucradas en el sistema ( $NC = 5$ ), el número de reacciones químicas independientes es:

$$NR = NC - NE = 2$$

El número de reacciones químicas independientes que ocurren en el proceso de HDS del 4, 6-DiMeDBT determinado a través de la regla de las fases para sistemas reactivos coincide con la aseveración formulada por otros investigadores (Houalla *et al.* 1978, Broderick *et al.* 1981) acerca del análisis experimental de este proceso que sugiere que se llevan a cabo dos reacciones independientes: hidrogenólisis e hidrogenación.

---

### 3.2 Cálculo del equilibrio de fases con reacción química

El esquema propuesto para el cálculo del equilibrio de fases con reacción química se muestra en la figura 3.1.

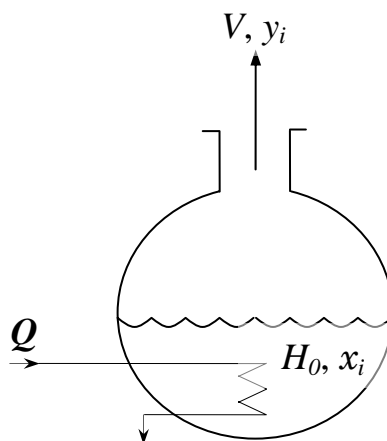
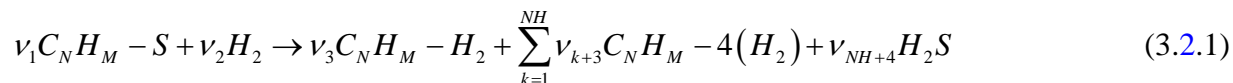


Figura 3.1 Representación esquemática de un proceso de destilación simple.

La figura 3.1 representa el esquema básico de un proceso de destilación simple, en donde un destilador opera a presión constante y contiene una cantidad suficiente de un catalizador específico para la HDS de los compuestos más refractarios (menos reactivos) presentes en el diesel. Inicialmente el destilador se carga con una mezcla de  $H_0$  moles, mezcla modelo formada por  $NC$  componentes, cuya composición se representa mediante el vector de fracciones mol en la fase líquida  $\mathbf{X} = [x_1, x_2, \dots, x_{NC}]^T$ . Al mismo tiempo que el destilador se calienta mediante el suministro de una cantidad  $Q$  de calor, en la fase líquida se verifican  $NR$  reacciones químicas, que se pueden englobar en la siguiente reacción general de HDS:



Las  $NR$  reacciones químicas se llevan a cabo de manera simultánea, a la vez que se verifica el proceso de separación debido al suministro de calor, el cual conduce a la variación de la cantidad

de líquido retenido en el recipiente, y a la separación de un flujo de vapor  $V$  cuya composición se representa mediante el vector de fracciones mol en la fase vapor  $\mathbf{Y} = [y_1, y_2, \dots, y_{NC}]^T$ .

Por otra parte, suponiendo que la fase líquida siempre se encuentra en estado de equilibrio con la fase vapor, la temperatura en el destilador corresponde a la temperatura de burbuja del líquido con composición  $\mathbf{X}$  a la presión de operación  $P$  dada. En este sentido, la composición de la fase líquida cambia con el tiempo, ya que en general el flujo de vapor desprendido será rico en los componentes más volátiles.

Un balance global de materia para las  $NR$  reacciones químicas que se verifican en la fase líquida de acuerdo con la figura 3.1, resulta en la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dH}{dt} = -V + \sum_{j=1}^{NR} \frac{H}{H_0} W_{cat} \nu_{T,j} r_j \quad (3.2.2)$$

En donde:

$W_{cat}$  es la masa de catalizador que se encuentra en el destilador y permanece siempre en contacto con la fase reactiva (fase líquida).  $\nu_{T,j}$  representa la suma algébrica de todos los coeficientes estequiométricos que corresponden a los  $NC$  componentes que intervienen en la reacción  $j$  cuya velocidad se determina mediante la expresión cinética  $r_j$ .

De manera análoga, se obtienen los balances de materia por componente:

$$\frac{dHx_i}{dt} = -Vy_i + \sum_{j=1}^{NR} \frac{H}{H_0} W_{cat} \nu_{i,j} r_j \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (3.2.3)$$

Desarrollando la derivada del lado izquierdo de la ec. (3.2.3):

$$H \frac{dx_i}{dt} + x_i \frac{dH}{dt} = -Vy_i + \sum_{j=1}^{NR} \frac{H}{H_0} W_{cat} \nu_{i,j} r_j \quad (3.2.4)$$



Combinando las ec. (3.2.2) y (3.2.4) conduce al siguiente sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE's):

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{V}{H}(x_i - y_i) + \frac{W_{cat}}{H_0} \sum_{j=1}^{NR} \left\{ \left[ v_{i,j} - \left( \sum_{k=1}^{NC} v_{k,j} \right) x_i \right] r_j \right\} \quad (3.2.5)$$

$$i = 1, 2, \dots, NC$$

Como se puede observar, el sistema de ecuaciones diferenciales ec. (3.2.5) consta de dos términos, uno que corresponde al proceso de destilación simple y otro que representa el efecto de las reacciones químicas que se llevan a cabo de manera simultánea. Para poder resolver este sistema de ecuaciones diferenciales es necesario expresarlo en términos de variables experimentalmente medibles. Ante la imposibilidad física de medir directamente la relación de líquido residual en el destilador y el flujo de vapor que abandona la fase líquida  $H/V$ , la cual puede ser interpretada como el tiempo de residencia de las moléculas en la fase líquida, se hace uso de la siguiente variable adimensional  $\tau$  (Barbosa y Doherty, 1988), que se define de acuerdo con la siguiente expresión:

$$d\tau = \left( \frac{V}{H} \right) dt \quad (3.2.6)$$

Por otra parte, el tiempo de residencia  $H/V$  se puede controlar experimentalmente mediante una estrategia adecuada de calentamiento, por ejemplo, mediante un adecuado suministro de calor al destilador es físicamente posible hacer que la velocidad del flujo de vapor sea proporcional a la cantidad de líquido que permanece en el destilador; es decir, que la fracción  $V/V_0$  sea igual a la fracción  $H/H_0$ , lo que se puede expresar mediante la siguiente relación:

$$\frac{H}{V} = \frac{H_0}{V_0} = constante \quad (3.2.7)$$

La introducción de las siguientes expresiones en la ec. (3.2.5) nos permite obtener el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales autónomo:

$$\frac{dx_i}{d\tau} = (x_i - y_i) + \frac{W_{cat}}{V_0} \sum_{j=1}^{NR} \left\{ \left[ v_{i,j} - \left( \sum_{k=1}^{NC} v_{k,j} \right) x_i \right] \frac{r_j}{r_0} \right\} \quad (3.2.8)$$

Por otra parte, introduciendo otro parámetro adimensional,  $\alpha$  la ec. (3.2.8) se puede expresar de la siguiente forma:

$$\frac{dx_i}{d\tau} = (x_i - y_i) + \alpha \sum_{j=1}^{NR} \left\{ \left[ v_{i,j} - \left( \sum_{k=1}^{NC} v_{k,j} \right) x_i \right] \frac{r_j}{r_0} \right\} \quad (3.2.9)$$

En donde:

$$\alpha = \frac{r_0}{\left( \frac{V_0}{W_{cat}} \right)} = \frac{r_0 W_{cat}}{V_0} \quad (3.2.10)$$

$r_0$  es una velocidad de reacción de referencia calculada para la HDS del DBT (Viveros *et al.* 2005). Como se puede observar el parámetro  $\alpha$  tiene cierta analogía con el número de Damköhler que describe la relación entre la velocidad de consumo de un componente específico por reacción química a su velocidad de transporte por convección. Sin embargo, en este caso es preferible interpretar el factor  $\alpha$  como un indicativo de que los fenómenos de reacción y separación se llevan a cabo de manera simultánea.

### 3.3 Cálculo del equilibrio líquido-vapor

En el análisis de los procesos de destilación y otros que involucran separaciones líquido-vapor se tienen que estimar las composiciones de las fases líquida y vapor en equilibrio. El punto de partida para el cálculo del equilibrio líquido-vapor es el criterio de equilibrio expresado a través de la ec. (3.3.1):

$$\hat{f}_i^l(T, P, x_i) = \hat{f}_i^v(T, P, y_i) \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (3.3.1)$$

En donde los superíndices  $l$  y  $v$  se refieren a las fases líquida y vapor, respectivamente. De acuerdo con Sandler (1998), p. 438, es claro que para calcular la fugacidad de las especies en la fase vapor,  $\hat{f}_i^v(T, P, y_i)$  se debe emplear una ecuación de estado. Para la fugacidad de las especies en la fase líquida  $\hat{f}_i^l(T, P, x_i)$ , sin embargo, se tiene la alternativa de emplear modelos basados en el coeficiente de actividad y/o la energía libre de Gibbs de exceso, o en el uso de una ecuación de estado. Si se emplea una ecuación de estado para describir ambas fases la relación de equilibrio que se debe satisfacer es:

$$\hat{f}_i^l(T, P, x_i) = x_i P \hat{\phi}_i^l(T, P, x_i) = \hat{f}_i^v(T, P, y_i) = y_i P \hat{\phi}_i^v(T, P, y_i) \quad i = 1, 2, \dots, NC$$

En donde

$$\hat{\phi}_i^l(T, P, x_i) = \frac{\hat{f}_i^l(T, P, x_i)}{x_i P} \quad \text{y} \quad \hat{\phi}_i^v(T, P, y_i) = \frac{\hat{f}_i^v(T, P, y_i)}{y_i P}$$

$\hat{\phi}_i^l$  y  $\hat{\phi}_i^v$  son los coeficientes de fugacidad para las fases líquida y vapor, respectivamente, que son calculados mediante el empleo de una ecuación de estado. La descripción del equilibrio líquido-

vapor empleando una ecuación de estado para ambas fases, se conoce como modelo  $\phi - \phi$  y será considerado en este trabajo. La otra opción es el uso de coeficientes de actividad para describir la fase líquida y una ecuación de estado para la fase vapor. A esta descripción se le conoce como modelo  $\gamma - \phi$ . Estas dos formas de describir el equilibrio líquido-vapor representan diferentes métodos de análisis del problema de equilibrio y siempre hay que tener en cuenta cuando se debe emplear cada una. Un modelo basado en coeficientes de actividad (energía libre de Gibbs de exceso) puede ser usado para mezclas líquidas de todas las especies. Esta descripción por lo general no contempla la densidad, y por lo tanto no dará una buena descripción de un líquido expandido, como ocurre cerca del punto crítico. También cuando se emplean dos modelos diferentes, tal como coeficientes de actividad para la fase líquida y una ecuación de estado para la fase vapor, las propiedades de las dos fases nunca llegarán a ser idénticas, por lo que el comportamiento de la mezcla en la región crítica no será descrito correctamente. Cuando se emplea una ecuación de estado para describir ambas fases, se tendrá una buena predicción del equilibrio líquido-vapor en un amplio rango de temperaturas y presiones, inclusive en la vecindad del punto crítico de la mezcla. Sin embargo, no solo las composiciones de las fases que coexisten en equilibrio se pueden predecir cuando se emplea una ecuación de estado para describir ambas fases, si no que otras propiedades tales como sus densidades y/o las entalpías se pueden predecir con buena exactitud. Predicciones razonables del equilibrio líquido-vapor se pueden obtener para mezclas de hidrocarburos y de gases inorgánicos en un amplio rango de temperaturas y presiones usando una ecuación de estado y reglas de mezclado tipo Van der Waals, aunque pueden emplearse reglas de mezclado más complejas como las que proponen Wong y Sandler (1992).

Habiendo aclarado el rango de validez de los modelos, procedemos a tratar la descripción del equilibrio líquido-vapor mediante el uso de una ecuación de estado para ambas fases. De acuerdo con el criterio de equilibrio mencionado anteriormente, los factores  $k_i$  de equilibrio se pueden expresar a través de las siguientes relaciones:

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\phi}_i^l}{\hat{\phi}_i^v} \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (3.3.2)$$

En el equilibrio de fases la temperatura del sistema corresponde a la temperatura de burbuja  $T_B$  de la mezcla reactiva la cual depende de la presión y de las composiciones de las fases líquida y vapor; por lo que los coeficientes de fugacidad son una función de,  $T_B$ ,  $P$ ,  $\mathbf{X}$  y  $\mathbf{Y}$ . Por lo tanto, las fracciones mol del vapor en equilibrio se evalúan a partir de la siguiente relación en el punto de burbuja:

$$y_i = \frac{\hat{\phi}_i^l(T_B, P, \mathbf{X})}{\hat{\phi}_i^v(T_B, P, \mathbf{Y})} x_i \quad \sum_{i=1}^{NC} y_i = 1 \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (3.3.3)$$

La relación para determinar la  $T_B$  es una combinación de la relación de equilibrio anterior y la suma de las fracciones mol en la fase vapor:

$$\sum_{i=1}^{NC} \frac{\hat{\phi}_i^l[(T_B, P, \mathbf{X})]}{\hat{\phi}_i^v[(T_B, P, \mathbf{Y})]} x_i - 1 = 0 \quad (3.3.4)$$

Dado que esta ecuación no puede resolverse de manera explícita para  $T_B$ , es necesario emplear un método iterativo adecuado. Para el cálculo de los coeficientes de fugacidad de las fases líquida y vapor para la mezcla reactiva se emplea una ecuación de estado cúbica como fue justificado anteriormente. En este trabajo se emplea la ecuación de estado de Peng y Robinson (1976) con los parámetros de interacción binaria apropiados tomados del trabajo de González-Villalba (2004).

Por otra parte, la rapidez  $r_j$  de la reacción  $j$  que se verifica en la fase líquida y cuyo modelo matemático corresponde con una expresión del tipo LHHW, depende asimismo de la temperatura y composición del sistema reactivo,  $T_B$  y  $\mathbf{X}$ , respectivamente, de tal forma que se puede expresar como sigue:

$$r_j = r_j(T_B, \mathbf{X}) \quad j = 1, 2, \dots, NR \quad (3.3.5)$$

La temperatura de burbuja  $T_B$  depende implícitamente de la presión de operación  $P$  y del vector de composición en la fase líquida  $\mathbf{X}$ , para determinar el vector de composición en la fase vapor  $\mathbf{Y}$  y la velocidad de las  $NR$  reacciones químicas que se verifican de manera simultánea en el destilador, se rescribe el sistema de ecuaciones diferenciales ec. (3.2.9) como el modelo que describe los procesos de reacción separación simultaneas para la HDS del DBT, 4-MeDBT y 4, 6-DiMeDBT como:

$$\frac{dx_i}{d\tau} = x_i - y_i(T_B, P, \mathbf{X}) + \alpha \sum_{j=1}^{NR} \left\{ \left[ v_{i,j} - \left( \sum_{k=1}^{NC} v_{k,j} \right) x_i \right] \frac{r_j(T_B, \mathbf{X})}{r_0} \right\} \quad (3.3.6)$$

$$i = 1, 2, \dots, NC - 1 \quad j = 1, 2, \dots, NR$$

Este modelo considera la solución de  $NC-1$  ecuaciones diferenciales debido a que es posible emplear la restricción de suma de fracciones mol en la fase líquida para determinar la fracción mol del  $NC$ -ésimo componente  $x_{NC}$ .

$$x_{NC} = 1 - \sum_{i=1}^{NC-1} x_i \quad (3.3.7)$$

El término  $(x_i - y_i)$  en el lado derecho de la ec. (3.3.6) describe el proceso de separación simple debido al suministro de calor, mientras que el segundo término caracteriza el consumo y/o producción de las diferentes especies debido a las reacciones químicas que se verifican en la fase líquida. Este segundo término muestra que el efecto de reacción depende del vector de composición en la fase líquida  $\mathbf{X}$ , de la temperatura  $T_B$  a la presión de operación  $P$  así como del parámetro  $\alpha$ , de tal forma que si el efecto de reacción es igual a cero, es posible interpretar que no hay reacción química o bien que la reacción ha llegado al equilibrio químico, ( $r_j = 0, j = 1, 2, 3, \dots, NR$ ).

Por lo tanto existen dos parámetros independientes que determinan el comportamiento de los procesos de reacción-separación que se llevan a cabo de manera simultánea:

- ❖ El parámetro de reacción separación  $\alpha$

- ❖ La presión de operación del sistema  $P$

### 3.4 Criterios de equilibrio termodinámico

Como consecuencia de la segunda ley de la termodinámica para un sistema cerrado el cambio total en la función entropía es cero para un proceso reversible o positivo si el proceso en cuestión es espontáneo o irreversible. Matemáticamente, esto se puede expresar como:

$$\begin{aligned}\Delta \underline{S}|_{E,V,N} &= 0 \text{ proceso reversible} \\ \Delta \underline{S}|_{E,V,N} &> 0 \text{ proceso espontáneo o irreversible}\end{aligned}\tag{3.4.1}$$

En donde  $\underline{S}$  es la entropía total del sistema, y es igual  $\underline{S} = NS$ , y  $N$  es el número total de moles en el sistema.

En este caso las condiciones para que el sistema sea aislado son: energía total constante  $\underline{E}$ , volumen total constante  $\underline{V}$ , y masa total constante  $N$ . Alternativamente, este criterio se puede expresar en forma totalmente equivalente empleando la representación en términos de la energía total del sistema:

$$\begin{aligned}\Delta \underline{E}|_{\underline{S},V,N} &= 0 \text{ proceso reversible} \\ \Delta \underline{E}|_{\underline{S},V,N} &< 0 \text{ proceso espontáneo o irreversible}\end{aligned}\tag{3.4.2}$$

Ahora las condiciones que aplican son: entropía total constante  $\underline{S}$ , volumen total constante  $\underline{V}$  y masa total constante  $N$ . De acuerdo con la ec. (3.4.1), se puede decir que ***para un sistema aislado que se encuentra en un estado de equilibrio estable, la entropía debe tener un valor máximo con respecto a cualquier variación permitida.*** Para probar que un sistema aislado se encuentra en un estado de equilibrio y además estable, se proponen ***procesos virtuales de desplazamiento*** para evaluar ciertas variaciones. Si para tales variaciones se puede demostrar que la entropía total decrece, entonces el sistema se encuentra inicialmente en un estado de equilibrio estable con

respecto a la variación propuesta. Para ilustrar esto, considere que  $\underline{S}$  es una función de las variables  $z_1, z_2, \dots, z_{NC+2}$ . Si se permite una variación con respecto a  $z_1$ , entonces existe un valor  $z_1 = z_1^e$  en donde la entropía del sistema es un máximo. En este punto,  $(\partial \underline{S} / \partial z_1) = 0$ ,  $(\partial^2 \underline{S} / \partial z_1^2) < 0$  y el sistema se encuentra en un estado de equilibrio estable con respecto a la variación de  $z_1$ . Ahora, si para el sistema se proponen variaciones con respecto a  $z_1$  de la forma  $\pm \delta z_1$ , con respecto a  $z_2$  de la forma  $\pm \delta z_2$ , etc., el cambio que resulta en  $\underline{S}$  o  $\Delta \underline{S}$ , se puede evaluar al desarrollar  $\underline{S}$  en series de Taylor. De esta manera,

$$\Delta \underline{S}^+ \equiv \underline{S}(z_i) - \underline{S}(z_i^0) = \delta \underline{S} + \frac{1}{2!} \delta^2 \underline{S} + \frac{1}{3!} \delta^3 \underline{S} + \dots + \frac{1}{m!} \delta^m \underline{S} + \dots \quad (3.4.3)$$

donde  $\Delta \underline{S}^+$  es el cambio que resulta en  $\underline{S}$  debido a pequeñas perturbaciones,  $\delta \underline{S}$  es la variación de primer orden de  $\underline{S}$ , y  $\delta^m \underline{S}$  es la variación de  $m$ -ésimo orden de  $\underline{S}$ .

Por definición para una variación de primer orden se tiene,

$$\delta \underline{S} \equiv \sum_{i=1}^{NC+2} \frac{\partial \underline{S}}{\partial z_i} \delta z_i = \sum_{i=1}^{NC+2} \underline{S}_{-z_i} \delta z_i \quad (3.4.4)$$

En donde el límite superior de la sumatoria ( $NC+2$ ), se refiere al número de variables intensivas independientes.

De segundo y tercer orden, se expresan como,

$$\delta^2 \underline{S} \equiv \sum_{i=1}^{NC+2} \sum_{j=1}^{NC+2} \frac{\partial^2 \underline{S}}{\partial z_i \partial z_j} \delta z_i \delta z_j = \sum_{i=1}^{NC+2} \sum_{j=1}^{NC+2} \underline{S}_{-z_i z_j} \delta z_i \delta z_j \quad (3.4.5)$$

$$\delta^3 \underline{S} \equiv \sum_{i=1}^{NC+2} \sum_{j=1}^{NC+2} \sum_{k=1}^{NC+2} \frac{\partial^3 \underline{S}}{\partial z_i \partial z_j \partial z_k} \delta z_i \delta z_j \delta z_k = \sum_{i=1}^{NC+2} \sum_{j=1}^{NC+2} \sum_{k=1}^{NC+2} \underline{S}_{-z_i z_j z_k} \delta z_i \delta z_j \delta z_k \quad (3.4.6)$$



donde  $\delta z_i = z_i - z_i^0$  (el superíndice 0 denota el valor en el estado original del sistema) y cada una de las derivadas parciales se evalúan a las condiciones del estado original del sistema. Si  $\Delta \underline{S}^+$  representa el cambio total de entropía desde el estado original del sistema, que se supone en equilibrio, al estado perturbado (final), y si  $\underline{S}$  es un máximo en el estado de equilibrio de un sistema aislado con  $\underline{E}$ ,  $\underline{V}$  y  $N$  constantes, entonces *para todas las posibles variaciones originadas desde un estado de equilibrio estable*:

$$\Delta \underline{S} \equiv \underline{S}(z_i) - \underline{S}(z_i^0) < 0 \quad i = 1, 2, \dots, NC + 2 \quad (3.4.7)$$

Si  $\underline{S}$  es una función que varía en forma suave con respecto a  $z_i$ , entonces las condiciones necesarias y suficientes para un máximo de  $\underline{S}$  son:

$$\begin{aligned} \delta \underline{S} &= 0 \quad \text{y} \\ \delta^2 \underline{S} &\leq 0 \quad \text{pero, si } \delta^2 \underline{S} = 0, \text{ entonces} \\ \delta^3 \underline{S} &\leq 0 \quad \text{pero, si } \delta^3 \underline{S} = 0, \text{ entonces... hasta que } \delta^m \underline{S} < 0 \end{aligned} \quad (3.4.8)$$

La igualdad en la ec. (3.4.8),  $\delta \underline{S} = 0$  es el ***criterio de equilibrio*** en términos de entropía, mientras que la desigualdad  $\delta^m \underline{S} \leq 0$  es el ***criterio de estabilidad***. Por otra parte si el sistema en cuestión se compone de dos subsistemas, entonces cualquier proceso virtual propuesto debe ser consistente con las restricciones impuestas para un sistema aislado: energía interna, volumen y masa constantes,

$$\begin{aligned} \delta \underline{U} &= \delta \underline{U}^{(1)} + \delta \underline{U}^{(2)} = 0 \\ \delta \underline{V} &= \delta \underline{V}^{(1)} + \delta \underline{V}^{(2)} = 0 \\ \delta N &= \delta N^{(1)} + \delta N^{(2)} = 0 \end{aligned} \quad (3.4.9)$$

En forma análoga, las ec. (3.4.3-3.4.8), a  $\underline{S}, \underline{V}, N$  constantes que se obtienen para todas las posibles variaciones desde un estado de equilibrio estable, son:

$$\Delta \underline{U}^+ \equiv \underline{U}(z_i) - \underline{U}(z_i^0) > 0 \quad i = i, \dots, NC + 2 \quad (3.4.10)$$

donde

$$\Delta \underline{U}^+ = \delta \underline{U} + \frac{1}{2!} \delta^2 \underline{U} + \frac{1}{3!} \delta^3 \underline{U} + \dots + \frac{1}{m!} \delta^m \underline{U} \quad (3.4.11)$$

$$\delta \underline{U} \equiv \sum_{i=1}^{NC+2} \frac{\partial \underline{U}}{\partial z_i} \delta z_i = \sum_{i=1}^{NC+2} \underline{U}_{z_i} \delta z_i \quad (3.4.12)$$

$$\delta^2 \underline{U} \equiv \sum_{i=1}^{NC+2} \sum_{j=1}^{NC+2} \frac{\partial^2 \underline{U}}{\partial z_i \partial z_j} \delta z_i \delta z_j = \sum_{i=1}^{NC+2} \underline{U}_{z_i z_j} \delta z_i \delta z_j \quad (3.4.13)$$

$$\delta^3 \underline{U} \equiv \sum_{i=1}^{NC+2} \sum_{j=1}^{NC+2} \sum_{k=1}^{NC+2} \frac{\partial^3 \underline{U}}{\partial z_i \partial z_j \partial z_k} \delta z_i \delta z_j \delta z_k = \sum_{i=1}^{NC+2} \sum_{j=1}^{NC+2} \sum_{k=1}^{NC+2} \underline{U}_{z_i z_j z_k} \delta z_i \delta z_j \delta z_k \quad (3.4.14)$$

Entonces las condiciones necesarias y suficientes para un mínimo en  $\underline{U}$  son:

$$\begin{aligned} \delta \underline{U} &= 0 \quad y \\ \delta^2 \underline{U} &\geq 0 \quad \text{pero, si } \delta^2 \underline{U} = 0, \text{ entonces} \\ \delta^3 \underline{U} &\geq 0 \quad \text{pero, si } \delta^3 \underline{U} = 0, \text{ entonces... hasta que } \delta^m \underline{U} > 0 \end{aligned} \quad (3.4.15)$$

Sujeto a las siguientes restricciones

$$\begin{aligned} \delta \underline{S} &= \delta \underline{S}^{(1)} + \delta \underline{S}^{(2)} = 0 \\ \delta \underline{V} &= \delta \underline{V}^{(1)} + \delta \underline{V}^{(2)} = 0 \\ \delta \underline{N} &= \delta \underline{N}^{(1)} + \delta \underline{N}^{(2)} = 0 \end{aligned} \quad (3.4.16)$$

En este sentido, el empleo de la función entropía o de la función energía interna para representar estados de equilibrio estables es indistinto. Por otra lado, existen otros potenciales

termodinámicos, a través de los cuales se pueden expresar los criterios de equilibrio y de estabilidad de fases, estos se presentan en la tabla 3-1.

**Tabla 3-1. Criterios de equilibrio y estabilidad de fases** (Tester y Modell, 1997).

Potencial	Desplazamientos desde la condición de equilibrio	Equilibrio	Estabilidad
$\underline{S}$	$\Delta \underline{S}^+ < 0 \Big _{\underline{U}, \underline{V}, M}$	$\delta \underline{S} = 0$	$\delta^2 \underline{S} \leq 0 \dots \text{hasta } \delta^m \underline{S} < 0$
$\underline{U}$	$\Delta \underline{U}^+ > 0 \Big _{\underline{S}, \underline{V}, M}$	$\delta \underline{U} = 0$	$\delta^2 \underline{U} \geq 0 \dots \text{hasta } \delta^m \underline{U} > 0$
$\underline{H}$	$\Delta \underline{H}^+ > 0 \Big _{\underline{S}, P, M}$	$\delta \underline{H} = 0$	$\delta^2 \underline{H} \geq 0 \dots \text{hasta } \delta^m \underline{H} > 0$
$\underline{A}$	$\Delta \underline{A}^+ > 0 \Big _{T, \underline{V}, M}$	$\delta \underline{A} = 0$	$\delta^2 \underline{A} \geq 0 \dots \text{hasta } \delta^m \underline{A} > 0$
$\underline{G}$	$\Delta \underline{G}^+ > 0 \Big _{T, P, M}$	$\delta \underline{G} = 0$	$\delta^2 \underline{G} \geq 0 \dots \text{hasta } \delta^m \underline{G} > 0$

### 3.5 Criterios de estabilidad y límite de estabilidad

Las representaciones que se han discutido anteriormente, de entropía y energía interna, se pueden utilizar para expresar el criterio general de estabilidad, ya que ambas representaciones son totalmente equivalentes. Así, que se comenzará el análisis empleando la representación en términos de entropía y posteriormente, por analogía se procederá con la representación en energía interna. Para esto, consideremos un sistema aislado, formado por una sola fase constituida por  $NC$  componentes. Además el sistema satisface los criterios de equilibrio (discutidos en la sección 3.1); es decir  $T$ ,  $P$  y  $\mu_i$  son uniformes en todo el sistema, esto es  $\delta \underline{S} = 0$ . Ahora redefinamos el sistema homogéneo en una región  $\underline{\psi}$  y en una segunda región más pequeña  $\underline{\beta}$ . Esto se puede hacer insertando una membrana con el propósito de delimitar una sección finita del sistema tal que se pueda distinguir del resto del sistema original (ver Figura 3.2). La membrana es diatérmica, no rígida y permeable a todos los componentes, de tal manera que el sistema compuesto sigue siendo un sistema simple y no restringido internamente. Empleando el criterio de estabilidad ec. (3.4.8) se analizan las variaciones de segundo orden. Adoptando la siguiente notación para escribir las segundas derivadas en forma simplificada tal que;

$$\underline{S}_{\underline{U}\underline{V}}^{\underline{\psi}} \equiv \left( \frac{\partial^2 \underline{S}^{\underline{\psi}}}{\partial \underline{U}^{\underline{\psi}} \partial \underline{V}^{\underline{\psi}}} \right), \underline{S}_{\underline{U}\underline{U}}^{\underline{\psi}} \equiv \left( \frac{\partial^2 \underline{S}^{\underline{\psi}}}{\partial \underline{U}^{\underline{\psi}} \partial \underline{U}^{\underline{\psi}}} \right), \underline{S}_{\underline{U}N_j}^{\underline{\psi}} \equiv \left( \frac{\partial^2 \underline{S}^{\underline{\psi}}}{\partial \underline{U}^{\underline{\psi}} \partial N_j^{\underline{\psi}}} \right), \underline{S}_{N_k N_j}^{\underline{\psi}} \equiv \left( \frac{\partial^2 \underline{S}^{\underline{\psi}}}{\partial N_k^{\underline{\psi}} \partial N_j^{\underline{\psi}}} \right), \text{etc.}$$

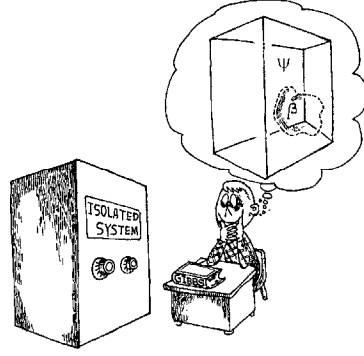


Figura 3.2 Visualización del subsistema  $\beta$  dentro del sistema homogéneo  $\psi$  (Tester y Modell, 1997).

Si el sistema original (por ejemplo, la fase  $\psi$ ) es estable, se tiene:

$$\delta^2 \underline{S} = \delta^2 (\underline{S}^\psi + \underline{S}^\beta) = \delta^2 \underline{S}^\psi + \delta^2 \underline{S}^\beta < 0 \quad (3.5.1)$$

o

$$\begin{aligned} 0 > \delta^2 \underline{S} = & \underline{S}_{\underline{U}\underline{U}}^\psi (\delta \underline{U}^\psi)^2 + 2 \underline{S}_{\underline{U}\underline{V}}^\psi \delta \underline{U}^\psi \delta \underline{V}^\psi + \underline{S}_{\underline{V}\underline{V}}^\psi (\delta \underline{V}^\psi)^2 + \sum_{j=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NC} \underline{S}_{N_j N_k}^\psi \delta N_j^\psi \delta N_k^\psi \\ & + 2 \sum_{j=1}^{NC} \underline{S}_{\underline{U} N_j}^\psi \delta \underline{U}^\psi \delta N_j^\psi + 2 \sum_{j=1}^{NC} \underline{S}_{\underline{V} N_j}^\psi \delta \underline{V}^\psi \delta N_j^\psi \\ & + \text{Términos similares para el subsistema } \beta \end{aligned} \quad (3.5.2)$$

La fase  $\psi$  es idéntica a la fase  $\beta$  al inicio de la perturbación por lo que:

$$N^\psi S_{ij}^\psi = N^\beta S_{ij}^\beta \quad (3.5.3)$$

en donde  $i$  y  $j$  pueden ser  $\underline{U}$ ,  $\underline{V}$ , o  $N_j$ . Además, se tienen las restricciones para un sistema aislado, que en este caso se pueden escribir como:

$$(\delta \underline{U}^\psi)^2 = (\delta \underline{U}^\beta)^2 \quad (3.5.4)$$

$$(\delta V^{\psi})^2 = (\delta V^{\beta})^2 \quad (3.5.5)$$

$$(\delta N_j^{\psi})^2 = (\delta N_j^{\beta})^2 \quad (3.5.6)$$

Substituyendo estas relaciones en la ec. (3.5.2)

$$\begin{aligned} \delta^2 \underline{S} = & \frac{N}{N^{\beta}} \left[ \underline{S}_{\underline{U}\underline{U}}^{\psi} (\delta \underline{U}^{\psi})^2 + 2 \underline{S}_{\underline{U}\underline{V}}^{\psi} \delta \underline{U}^{\psi} \delta \underline{V}^{\psi} + \underline{S}_{\underline{V}\underline{V}}^{\psi} (\delta \underline{V}^{\psi})^2 \right. \\ & \left. + 2 \sum_{j=1}^{NC} \left( \underline{S}_{\underline{U}N_j}^{\psi} \delta \underline{U}^{\psi} + \underline{S}_{\underline{V}N_j}^{\psi} \delta \underline{V}^{\psi} \right) \delta N_j^{\psi} + \sum_{j=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NC} \underline{S}_{N_j N_k}^{\psi} \delta N_j^{\psi} \delta N_k^{\psi} \right] < 0 \end{aligned} \quad (3.5.7)$$

Como se puede observar, la ec. (3.5.7) solo contiene derivadas y variaciones para la fase  $\psi$ . A pesar de que la fase  $\beta$  fue introducida para permitirnos variar los parámetros de la fase  $\psi$ , se observa que el análisis de estabilidad para el sistema compuesto se reduce a determinar la estabilidad de la fase original  $\psi$  con la relación  $N/N^{\beta}$ , que es un factor de escala apropiado. Por lo tanto, el análisis de estabilidad dictará si el sistema original es estable o no. Sin embargo, si el sistema original es inestable, el análisis no determinará qué otra fase podría formarse en su lugar, pero sí mostrará que algún cambio tenderá a una condición más estable. Por otra parte, ya que las propiedades de las fases  $\beta$  y  $\psi$  son idénticas en el estado inicial del sistema, y ya que el desarrollo en series de Taylor es para evaluar las desviaciones desde el estado inicial del sistema, es indistinto si se maneja un superíndice para indicar la fase en cuestión.

Sin embargo es más conveniente explorar las consecuencias del análisis de estabilidad en términos de la representación en energía interna en vez de la representación en términos de entropía, debido a que el criterio para  $\underline{U}$  puede ser modificado para obtener  $\underline{H}$ ,  $\underline{A}$ ,  $\underline{G}$ ,  $\underline{U}$ , etc., usando la técnica de la transformada de Legendre (Beegle *et al.* 1974). La ec. (3.5.7) puede ser escrita en términos de la representación de energía interna como:

$$\delta^2 \underline{U} = \frac{N}{N^{\beta}} \left[ \underline{U}_{\underline{S}\underline{S}} (\delta \underline{S})^2 + 2 \underline{U}_{\underline{S}\underline{V}} \delta \underline{S} \delta \underline{V} + \underline{U}_{\underline{V}\underline{V}} (\delta \underline{V})^2 \right. \\ \left. + 2 \sum_{j=1}^{NC} \left( \underline{U}_{\underline{S}N_j} \delta \underline{S} + \underline{U}_{\underline{V}N_j} \delta \underline{V} \right) \delta N_j + \sum_{j=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NC} \underline{U}_{N_j N_k} \delta N_j \delta N_k \right] > 0 \quad (3.5.8)$$

Que de acuerdo a la notación adoptada para expresar las segundas derivadas en una forma simplificada, se tiene que;

$$\underline{U}_{\underline{S}\underline{S}} \equiv \left( \frac{\partial^2 \underline{U}}{\partial \underline{S} \partial \underline{S}} \right), \underline{U}_{\underline{S}\underline{V}} \equiv \left( \frac{\partial^2 \underline{U}}{\partial \underline{S} \partial \underline{V}} \right), \underline{U}_{\underline{S}N_j} \equiv \left( \frac{\partial^2 \underline{U}}{\partial \underline{S} \partial N_j} \right), \underline{U}_{N_k N_j} \equiv \left( \frac{\partial^2 \underline{U}}{\partial N_k \partial N_j} \right), \text{etc.}$$

Las condiciones  $\delta^2 \underline{U} > 0$  o  $\delta^2 \underline{S} < 0$  son llamadas los *criterios de estabilidad intrínseca*. La ec. (3.5.8) puede ser escrita en una forma más condensada al definir  $\underline{U}$  como una función base  $y^{(0)}$  (Beegle *et al.* 1974). En donde  $\underline{U}$  es una función de  $NC + 2$  variables independientes  $(\underline{S}, \underline{V}, N_1, \dots, N_{NC})$ .

$$\underline{U} = y^{(0)} = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_m), \quad m \equiv NC + 2 \quad (3.5.9)$$

En donde  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_m$  representan  $\underline{S}, \underline{V}, N_1, \dots, N_{NC}$  con un ordenamiento arbitrario. De acuerdo con Beegle *et al.* (1974) la ec. (3.5.8) puede ser escrita como:

$$\delta^2 y^{(0)} = K \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_{ij}^{(0)} \delta x_i \delta x_j \quad (3.5.10)$$

donde  $K$  es una constante positiva. **Para un sistema estable,  $\delta^2 y^{(0)}$  es positivo; para un sistema inestable es negativo y alcanza su límite de estabilidad intrínseca cuando  $\delta^2 y^{(0)} = 0$ .** Las

variaciones  $x_i$  y  $x_j$  pueden ser tanto negativas como positivas, en este sentido es conveniente escribir la ec. (3.5.10) como una suma de cuadrados (Beegle *et al.* 1974).

$$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_{ij}^{(0)} \delta x_i \delta x_j = \sum_{k=1}^m y_{kk}^{(k-1)} \delta Z_k^2 > 0 \quad (3.5.11)$$

con

$$\delta Z_k = \delta x_k + \sum_{j=k+1}^m y_{kj}^{(k)} \delta x_j \quad \text{para } k = 1, 2, \dots, m-1 \quad (3.5.12)$$

$$\delta Z_m = \delta x_m \quad \text{para } k = m \quad (3.5.13)$$

En donde  $y_{kk}^{(k-1)}$  y  $y_{kj}^{(k)}$  son transformadas de Legendre de la función base, en este caso de  $\underline{U}$ . Para mostrar la equivalencia entre las ecuaciones 3.5.8, 3.5.10 y 3.5.11, se desarrollará un ejemplo considerando un sistema binario.

**Ejemplo 3-2** Demuestre que el empleo de las ecuaciones 3.5.8, 3.5.10 y 3.5.11 es indistinto para expresar los criterios de estabilidad. Considere un sistema binario.

Considerando un sistema binario compuesto de  $N_1$  y  $N_2$ , con el siguiente ordenamiento de variables  $\underline{U} = \underline{U}(\underline{S}, \underline{V}, N_1, N_2)$ . En este caso  $NC = 2$  y  $x_1 = \underline{S}$ ,  $x_2 = \underline{V}$ ,  $x_3 = N_1$ ,  $x_4 = N_2$

Entonces la ec. (3.5.8) toma la siguiente forma al desarrollar las sumatorias:

$$\begin{aligned} \delta^2 \underline{U} = & \underline{U}_{\underline{S}\underline{S}} (\delta \underline{S})^2 + 2 \underline{U}_{\underline{S}\underline{V}} \delta \underline{S} \delta \underline{V} + \underline{U}_{\underline{V}\underline{V}} (\delta \underline{V})^2 + 2 \left( \underline{U}_{\underline{S}N_1} \delta \underline{S} \delta N_1 + \underline{U}_{\underline{V}N_1} \delta \underline{V} \delta N_1 + \underline{U}_{\underline{S}N_2} \delta \underline{S} \delta N_2 + \underline{U}_{\underline{V}N_2} \delta \underline{V} \delta N_2 \right) \\ & + \underline{U}_{N_1 N_1} \delta N_1 \delta N_1 + 2 \underline{U}_{N_1 N_2} \delta N_1 \delta N_2 + \underline{U}_{N_2 N_2} \delta N_2 \delta N_2 > 0 \end{aligned}$$

Tomando como función base a  $\underline{U}$ ,  $y^{(0)} = \underline{U} = \underline{U}(\underline{S}, \underline{V}, N_1, N_2)$  y aplicando la ec. (3.5.10):

$$m = NC + 2 = 4$$



$$\delta^2 y^{(0)} = \begin{pmatrix} y_{11}^{(0)} \delta x_1 \delta x_1 + & y_{12}^{(0)} \delta x_1 \delta x_2 + & y_{13}^{(0)} \delta x_1 \delta x_3 + & y_{14}^{(0)} \delta x_1 \delta x_4 + \\ y_{21}^{(0)} \delta x_2 \delta x_1 + & y_{22}^{(0)} \delta x_2 \delta x_2 + & y_{23}^{(0)} \delta x_2 \delta x_3 + & y_{24}^{(0)} \delta x_2 \delta x_4 + \\ y_{31}^{(0)} \delta x_3 \delta x_1 + & y_{32}^{(0)} \delta x_3 \delta x_2 + & y_{33}^{(0)} \delta x_3 \delta x_3 + & y_{34}^{(0)} \delta x_3 \delta x_4 + \\ y_{41}^{(0)} \delta x_4 \delta x_1 + & y_{42}^{(0)} \delta x_4 \delta x_2 + & y_{43}^{(0)} \delta x_4 \delta x_3 + & y_{44}^{(0)} \delta x_4 \delta x_4 \end{pmatrix} > 0$$

En donde,

$$y_{11}^{(0)} \delta x_1 \delta x_1 = \frac{\partial^2 y^{(0)}}{\partial x_1 \partial x_1} \delta x_1 \delta x_1 = \frac{\partial^2 \underline{U}}{\partial \underline{S} \partial \underline{S}} \delta \underline{S} \delta \underline{S}$$

$$y_{12}^{(0)} \delta x_1 \delta x_2 = \frac{\partial^2 y^{(0)}}{\partial x_1 \partial x_2} \delta x_1 \delta x_2 = y_{21}^{(0)} \delta x_2 \delta x_1 = \frac{\partial^2 y^{(0)}}{\partial x_2 \partial x_1} \delta x_2 \delta x_1$$

$$\frac{\partial^2 \underline{U}}{\partial \underline{S} \partial \underline{V}} \delta \underline{S} \delta \underline{V} = \frac{\partial^2 \underline{U}}{\partial \underline{V} \partial \underline{S}} \delta \underline{V} \delta \underline{S}$$

Haciendo simplificaciones se obtiene:

$$\delta^2 y^{(0)} = y_{11}^{(0)} \delta x_1 \delta x_1 + 2y_{12}^{(0)} \delta x_1 \delta x_2 + y_{22}^{(0)} \delta x_2 \delta x_2 + 2\left(y_{13}^{(0)} \delta x_1 \delta x_3 + y_{23}^{(0)} \delta x_2 \delta x_3 + y_{14}^{(0)} \delta x_1 \delta x_4 + y_{24}^{(0)} \delta x_2 \delta x_4\right) + y_{33}^{(0)} \delta x_3 \delta x_3 + y_{34}^{(0)} \delta x_3 \delta x_4 + y_{44}^{(0)} \delta x_4 \delta x_4 > 0$$

Que es la ec. (3.5.8), solo que expresada con diferente notación. Ahora apliquemos la ec. (3.5.11).

$$\sum_{i=1}^{m=4} \sum_{j=1}^{m=4} y_{ij}^{(0)} \delta x_i \delta x_j = \sum_{k=1}^{m=4} y_{kk}^{(k-1)} \delta Z_k^2 = y_{11}^{(0)} \delta Z_1^2 + y_{22}^{(1)} \delta Z_2^2 + y_{33}^{(2)} \delta Z_3^2 + y_{44}^{(3)} \delta Z_4^2 > 0$$

Aquí,  $y_{22}^{(1)}, y_{33}^{(2)}, y_{44}^{(3)}$  son las segundas derivadas; de la primera, segunda y tercera transformada de Legendre de  $\underline{U}$ , con respecto a  $\underline{V}$ ,  $N_1$  y  $N_2$ , respectivamente. Ahora se emplean las ecs. (3.5.12, 3.5.13) para determinar  $\delta Z_1^2, \delta Z_2^2, \delta Z_3^2, \delta Z_4^2$ .

$$(\delta Z_1)^2 = (\delta x_1 + y_{12}^{(1)} \delta x_2 + y_{13}^{(1)} \delta x_3 + y_{14}^{(1)} \delta x_4)^2$$

$$(\delta Z_2)^2 = (\delta x_2 + y_{23}^{(2)} \delta x_3 + y_{24}^{(2)} \delta x_4)^2$$

$$(\delta Z_3)^2 = (\delta x_3 + y_{34}^{(3)} \delta x_4)^2$$

$$(\delta Z_4)^2 = (\delta x_4)^2$$

Ahora hay que desarrollar los polinomios cuadráticos. A continuación se da la expresión simplificada:

$$\begin{aligned} & y_{11}^{(0)} \delta x_1 \delta x_1 + 2 y_{11}^{(0)} y_{12}^{(1)} \delta x_1 \delta x_2 + (y_{11}^{(0)} y_{12}^{(1)} y_{12}^{(1)} + y_{22}^{(1)}) \delta x_2 \delta x_2 + \\ & 2 \left[ y_{11}^{(0)} y_{13}^{(1)} \delta x_1 \delta x_3 + (y_{11}^{(0)} y_{12}^{(1)} y_{13}^{(1)} + y_{22}^{(1)} y_{23}^{(2)}) \delta x_2 \delta x_3 + y_{11}^{(0)} y_{14}^{(1)} \delta x_1 \delta x_4 + (y_{11}^{(0)} y_{12}^{(1)} y_{14}^{(1)} + y_{22}^{(1)} y_{24}^{(2)}) \delta x_2 \delta x_4 \right] + \\ & (y_{11}^{(0)} y_{13}^{(1)} y_{13}^{(1)} + y_{22}^{(1)} y_{23}^{(2)} y_{23}^{(2)}) \delta x_3 \delta x_3 + 2 (y_{11}^{(0)} y_{13}^{(1)} y_{14}^{(1)} + y_{22}^{(1)} y_{23}^{(2)} y_{24}^{(2)} + y_{33}^{(2)} y_{34}^{(3)}) \delta x_3 \delta x_4 + \\ & (y_{11}^{(0)} y_{14}^{(1)} y_{14}^{(1)} + y_{22}^{(1)} y_{24}^{(2)} y_{24}^{(2)} + y_{33}^{(2)} y_{34}^{(3)} y_{34}^{(3)} + y_{44}^{(3)}) \delta x_4 \delta x_4 > 0 \end{aligned}$$

Ahora hay que demostrar por ejemplo, que:

$$y_{11}^{(0)} y_{12}^{(1)} y_{12}^{(1)} + y_{22}^{(1)} = \frac{\partial^2 y^{(0)}}{\partial x_2 \partial x_2} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial V}$$

Haciendo uso de las expresiones reportadas por Tester y Modell, (1997), p. 157, que son las segundas y terceras derivadas de  $y^{(1)}$  en términos de  $y^{(0)}$ , se procederá a demostrar algunas de las expresiones que anteceden a las deltas.

$$\begin{aligned} y_{11}^{(0)} y_{12}^{(1)} &= y_{11}^{(0)} \frac{y_{12}^{(0)}}{y_{11}^{(0)}} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ y_{11}^{(0)} y_{12}^{(1)} y_{12}^{(1)} + y_{22}^{(1)} &= y_{11}^{(0)} \left[ \frac{y_{12}^{(0)}}{y_{11}^{(0)}} \right] \left[ \frac{y_{12}^{(0)}}{y_{11}^{(0)}} \right] + y_{22}^{(0)} - \frac{y_{12}^{(0)} y_{12}^{(0)}}{y_{11}^{(0)}} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial V} \end{aligned}$$

$$y_{11}^{(0)} y_{13}^{(1)} = y_{11}^{(0)} \frac{y_{13}^{(0)}}{y_{11}^{(0)}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \underline{S} \partial N_1}$$

$$y_{11}^{(0)} y_{14}^{(1)} = y_{11}^{(0)} \frac{y_{14}^{(0)}}{y_{11}^{(0)}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \underline{S} \partial N_2}$$

Siguiendo el mismo procedimiento y utilizando los operadores que se dan en las tablas 5.4 y 5.5 del libro de Tester y Modell, (1997), p. 158-159; se obtienen los otros coeficiente para llegar a la ec. (3.5.8).

La ventaja de expresar el criterio de estabilidad a través de una suma de cuadrados ec. (3.5.11) es que el termino  $\delta Z_k^2$  siempre es positivo independientemente del signo de  $\delta Z_k$ . Entonces, ya que la ec. (3.5.11) debe ser positiva para todas las variaciones posibles de  $\delta \underline{S}$ ,  $\delta \underline{V}$  y  $\delta N_j$ , o para cualquier combinación de estas variables, la estabilidad del sistema es dictada por el signo de  $y_{kk}^{(k-1)}$ . Considerando el último termino  $y_{mm}^{m-1} \delta Z_m^2$  de la ec. (3.5.11), la transformada parcial de Legendre  $y^{(m-1)}$  es una función de las variables intensivas conjugadas  $(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{m-1}, x_m)$ . Puesto que

$$y_{mm}^{(m-1)} = \left( \frac{\partial^2 y^{(m-1)}}{\partial x_m^2} \right)_{\xi_1, \dots, \xi_{m-1}} = \left( \frac{\partial \xi_m}{\partial x_m} \right)_{\xi_1, \dots, \xi_{m-1}} \quad (3.5.14)$$

entonces  $y_{mm}^{(m-1)}$  debe ser igual a cero ya que solo se requieren  $(m-1)$  variables intensivas para determinar el estado de un sistema. Esto es, ya que la segunda derivada es una derivada de una propiedad intensiva con respecto a una propiedad extensiva a  $(m-1)$  variables intensivas constantes, entonces debe ser idénticamente cero. Por la tanto el límite superior de la sumatoria en la ec. (3.5.11) debe ser  $(m-1)$ , y no  $m$ . Por lo tanto se puede concluir entonces que el criterio de estabilidad puede escribirse como:

$$y_{kk}^{(k-1)} > 0 \quad k = 1, \dots, m-1 \quad (3.5.15)$$

El límite de estabilidad intrínseca se define por la condición en la cual, cualquiera de estas derivadas parciales de segundo orden llega a ser cero.

De acuerdo con Beegle *et al.* (1974), el criterio de estabilidad ec. (3.5.15) puede ser expresado a través de:

$$y_{kk}^{(k-1)} = y_{kk}^{(k-2)} - \frac{\left(y_{k(k-1)}^{(k-2)}\right)^2}{y_{(k-1)(k-1)}^{(k-2)}} \quad (3.5.16)$$

Del criterio de estabilidad ec. (3.5.16), tanto  $y_{kk}^{(k-1)}$  así como  $y_{(k-1)(k-1)}^{(k-2)}$  deben ser positivos. Es claro que de la ec. (3.5.16) también  $y_{kk}^{(k-2)}$  tiene que ser positivo. De esta manera, es razonable esperar cierto comportamiento de este término a medida que  $y_{kk}^{(k-1)}$  o  $y_{(k-1)(k-1)}^{(k-2)}$  decrece para simular un sistema que esta próximo a su límite de estabilidad intrínseca. Una conclusión importante puede ser formulada con respecto a la naturaleza del término  $y_{(k-1)(k-1)}^{(k-2)}$ . Suponga que  $y_{(k-1)(k-1)}^{(k-2)}$  decrece acercándose a un valor de cero. Entonces la ec. (3.5.16) indica que a medida que  $y_{(k-1)(k-1)}^{(k-2)}$  decrece, antes de que pueda alcanzar el valor de cero,  $y_{kk}^{(k-1)}$  toma valores negativos. Por lo tanto la naturaleza positiva de  $y_{kk}^{(k-1)}$  siempre se viola antes de que  $y_{(k-1)(k-1)}^{(k-2)}$  llegue a ser cero. En este sentido, se puede establecer que el *criterio de estabilidad necesario y suficiente* es:

$$y_{(m-1)(m-1)}^{(m-2)} > 0, \quad m \equiv NC + 2 \quad (3.5.17)$$

En donde  $NC$  es el número de componentes. La condición a la cual el sistema alcanza el límite de estabilidad se puede expresar como:

$$y_{(m-1)(m-1)}^{(m-2)} = 0 \quad (3.5.18)$$

Por otra parte, las ec. (3.5.17) y (3.5.18) pueden ser expresadas de diferentes formas que son equivalentes entre sí, empleando la transformada de Legendre (Beegle *et al.* 1974).

$$\mathfrak{F}_i > 0 \tag{3.5.19}$$

y en el límite de estabilidad

$$\mathfrak{F}_i = 0 \tag{3.5.20}$$

Donde  $0 \leq i \leq m-2$  y  $\mathfrak{F}$  es un determinante definido como:

$$\mathfrak{F}_i \equiv \begin{vmatrix} y_{(i+1)(i+1)}^{(i)} & y_{(i+1)(i+2)}^{(i)} & \dots & y_{(i+1)(m-1)}^{(i)} \\ y_{(i+2)(i+1)}^{(i)} & y_{(i+2)(i+2)}^{(i)} & \dots & y_{(i+2)(m-1)}^{(i)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ y_{(m-1)(i+1)}^{(i)} & y_{(m-1)(i+2)}^{(i)} & \dots & y_{(m-1)(m-1)}^{(i)} \end{vmatrix}$$

### 3.5.1 Estados Críticos

Con la ventaja que proporciona el haber determinado el criterio de estabilidad ec. (3.5.17), se procede ahora a establecer el criterio de punto crítico, que no es más que una continuación del antes mencionado. En la sección anterior se presentó el desarrollo del criterio que define el límite de estabilidad para un sistema termodinámico expresado a través de transformadas de Legendre (Beegle *et al.* 1974). Heidemann (1975) ilustra el hecho de que tal criterio se limita a probar sistemas estables cuando se aproximan al límite de estabilidad.

Para un sistema estable, se definió anteriormente:

$$y_{(m-1)(m-1)}^{(m-2)} > 0 \quad (3.5.1.1)$$

y un sistema alcanza el límite de estabilidad, esto es, está sobre la curva espinodal cuando

$$y_{(m-1)(m-1)}^{(m-2)} = 0 \quad (3.5.1.2)$$

De acuerdo con Beegle *et al.* 1974, debería existir un estado sobre la curva espinodal que satisfaga la ec. (3.5.1.2) y además que sea un estado estable de tal manera que:

$$y_{(m-1)(m-1)(m-1)}^{(m-2)} = 0 \quad (3.5.1.3)$$

A los estados estables que están sobre la curva espinodal y que satisfacen las ec. (3.5.1.2) y (3.5.1.3) se les denomina *estados críticos*. Si el *estado crítico* es un estado estable, entonces:

$$y_{(m-1)(m-1)(m-1)(m-1)}^{(m-2)} \geq 0 \quad (3.5.1.4)$$

y si la ec. (3.5.1.4) es igual cero, entonces las derivadas de orden superior siguientes deben ser positivas y las de orden menor deben ser cero.

Para entender la secuencia de los criterios de estabilidad y punto crítico, se ilustra con el siguiente ejemplo (Tester y Modell, 1997).

**Ejemplo 3-3** Para un sistema ternario compuesto de  $B$ ,  $C$  y  $D$ . Exprese los criterios de límite de estabilidad y punto crítico.

---

Solución

Partiendo de la representación en energía interna como ecuación fundamental y considerando el siguiente ordenamiento de variables  $\underline{U} = y^{(0)} = \underline{U}(\underline{S}, \underline{V}, N_B, N_C, N_D)$ .

Para un sistema ternario,  $m = NC + 2 = 5$ . Los criterios de que satisfacen la ec. (3.5.15) para la estabilidad del sistema son:

$$y_{11}^{(0)} = \underline{U}_{\underline{S}\underline{S}} = \left( \frac{\partial^2 \underline{U}}{\partial \underline{S}^2} \right)_{\underline{V}, N_B, N_C, N_D} > 0$$

$$y_{22}^{(1)} = \underline{A}_{\underline{V}\underline{V}} = \left( \frac{\partial^2 \underline{A}}{\partial \underline{V}^2} \right)_{T, N_B, N_C, N_D} > 0$$

$$y_{33}^{(2)} = \underline{G}_{BB} = \left( \frac{\partial^2 \underline{G}}{\partial N_B^2} \right)_{T, P, N_C, N_D} > 0$$

$$y_{44}^{(3)} = \underline{G}'_{CC} = \left( \frac{\partial^2 \underline{G}'}{\partial N_C^2} \right)_{T, P, \mu_B, N_D} > 0$$

Los criterios en el punto crítico se expresan a través del uso de las ec. (3.5.1.2, 3.5.1.3 y 3.5.1.4):

$$y_{44}^{(3)} = \underline{G}'_{CC} \left( \frac{\partial^2 \underline{G}}{\partial N_C^2} \right)_{T,P,\mu_B,N_D} = 0$$

$$y_{444}^{(3)} = \underline{G}'_{CCC} = \left( \frac{\partial^3 \underline{G}'}{\partial N_C^3} \right)_{T,P,\mu_B,N_D} = 0$$

$$y_{4444}^{(3)} = \underline{G}'_{CCCC} = \left( \frac{\partial^4 \underline{G}'}{\partial N_C^4} \right)_{T,P,\mu_B,N_D} \geq 0$$

En donde  $y^{(3)}$  es la tercera transformada de Legendre de  $\underline{U}$ :

$$\underline{G}' = y^{(3)} = \underline{G}'(T, -P, \mu_B, N_C, N_D)$$


---

Una forma alternativa de expresar los criterios de criticalidad es usar la transformada de Legendre de menor orden a través de los determinantes:

$$\mathfrak{F}_i = 0 \tag{3.5.1.5}$$

$$\mathfrak{R}_i = 0 \tag{3.5.1.6}$$

En donde,  $0 \leq i \leq m-2$ :



$$\mathfrak{R}_i \equiv \begin{vmatrix} y_{(i+1)(i+1)}^{(i)} & y_{(i+1)(i+2)}^{(i)} & \cdots & y_{(i+1)(m-1)}^{(i)} \\ y_{(i+2)(i+1)}^{(i)} & \vdots & \cdots & y_{(i+2)(m-1)}^{(i)} \\ \vdots & & & \vdots \\ y_{(m-2)(i+1)}^{(i)} & & \cdots & y_{(m-2)(m-1)}^{(i)} \\ \frac{\partial \mathfrak{F}_i}{\partial x_{i+1}} & & \cdots & \frac{\partial \mathfrak{F}_i}{\partial x_{m-1}} \end{vmatrix}$$

Para ejemplificar el uso de los criterios de estabilidad y punto crítico considere los siguientes ejemplos.

**Ejemplo 3-4** Considere el siguiente ordenamiento de variables  $\underline{U} = \underline{U}(\underline{S}, \underline{V}, N_B, N_C)$  para un sistema formado por  $B$  y  $C$ . Expresar los criterios en el punto crítico a través de la energía libre de Helmholtz y la energía libre de Gibbs.

Solución

$$NC = 2$$

$$m = NC + 2 = 4.$$

$$0 \leq i \leq m - 2$$

$$0 \leq i \leq 2$$

$i = 1$  [De acuerdo al orden de variables dictado por el problema, la primera transformada de Legendre de  $\underline{U}$  es la energía libre de Helmholtz  $\underline{A}$ , (Beegle *et al*, 1974)] y el determinante definido por la ec. (3.5.20), resulta:

$$\mathfrak{F}_1 = \begin{vmatrix} y_{22}^{(1)} & y_{23}^{(1)} \\ y_{32}^{(1)} & y_{33}^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

$$\mathfrak{F}_1 = \begin{vmatrix} \underline{A}_{VV} & \underline{A}_{VB} \\ \underline{A}_{BV} & \underline{A}_{BB} \end{vmatrix} = 0$$

El determinante definido por la ec. (3.5.1.6) resulta:

$$\mathfrak{R}_1 = \begin{vmatrix} y_{22}^{(1)} & y_{23}^{(1)} \\ \frac{\partial \mathfrak{F}_1}{\partial x_2} & \frac{\partial \mathfrak{F}_1}{\partial x_3} \end{vmatrix} = 0$$

$x_1$  y  $x_2$  no deben ser confundidas con la composición. Se refieren al ordenamiento de variables dictado por el problema, es decir,

$i$	$x$
1	$\underline{S}$
2	$\underline{V}$
3	$N_B$
$m$	4 $N_C$

$$\mathfrak{R}_1 = \begin{vmatrix} \underline{A}_{VV} & \underline{A}_{VB} \\ \frac{\partial \mathfrak{F}_1}{\partial \underline{V}} & \frac{\partial \mathfrak{F}_1}{\partial N_B} \end{vmatrix} = 0$$

$$\mathfrak{F}_1 = \underline{A}_{VV} \underline{A}_{BB} - \underline{A}_{VB}^2 = 0$$

$$\mathfrak{R}_1 = \underline{A}_{BBB} \underline{A}_{VV}^2 - \underline{A}_{VVV} \underline{A}_{BB} \underline{A}_{VB} - 3 \underline{A}_{VBB} \underline{A}_{VV} \underline{A}_{VB} + 3 \underline{A}_{VVB} \underline{A}_{VB}^2 = 0$$

$$\underline{A}_{BB} = \left( \frac{\partial^2 \underline{A}}{\partial N_B^2} \right)_{T, \underline{V}, N_C} \quad \underline{A}_{VV} = \left( \frac{\partial^2 \underline{A}}{\partial V^2} \right)_{T, N_B, N_C} \quad \underline{A}_{BV} = \underline{A}_{VB} = \left( \frac{\partial^2 \underline{A}}{\partial V \partial N_B} \right)_{T, N_C} \quad \text{Por relaciones de Maxwell}$$

De manera análoga, sí  $i = 2$  [De acuerdo al orden de variables dictado por el problema, la segunda transformada de Legendre de  $\underline{U}$  es la energía libre de Gibbs  $\underline{G}$ , (Beegle *et al*, 1974)]

$$\underline{G}_{BB} = \underline{G}_{BBB} = 0$$

$$\underline{G}_{BB} = \left( \frac{\partial^2 \underline{G}}{\partial N_B^2} \right)_{T,P,N_C} = \left( \frac{\partial \mu_B}{\partial N_B} \right)_{T,P,N_C} \qquad \underline{G}_{BBB} = \left( \frac{\partial^3 \underline{G}}{\partial N_B^3} \right)_{T,P,N_C} = \left( \frac{\partial^2 \mu_B}{\partial N_B^2} \right)_{T,P,N_C}$$

**Ejemplo 3-5** Considere el siguiente ordenamiento de variables  $\underline{U} = \underline{U}(\underline{S}, N_B, N_C, \dots, N_{NC}, \underline{V})$  y escriba los criterios de punto crítico y estabilidad en términos de la energía libre de Helmholtz.

Solución

$$m = NC + 2$$

$$0 \leq i \leq m - 2$$

$$0 \leq i \leq NC$$

Sí,  $i = 1$ , se tiene:

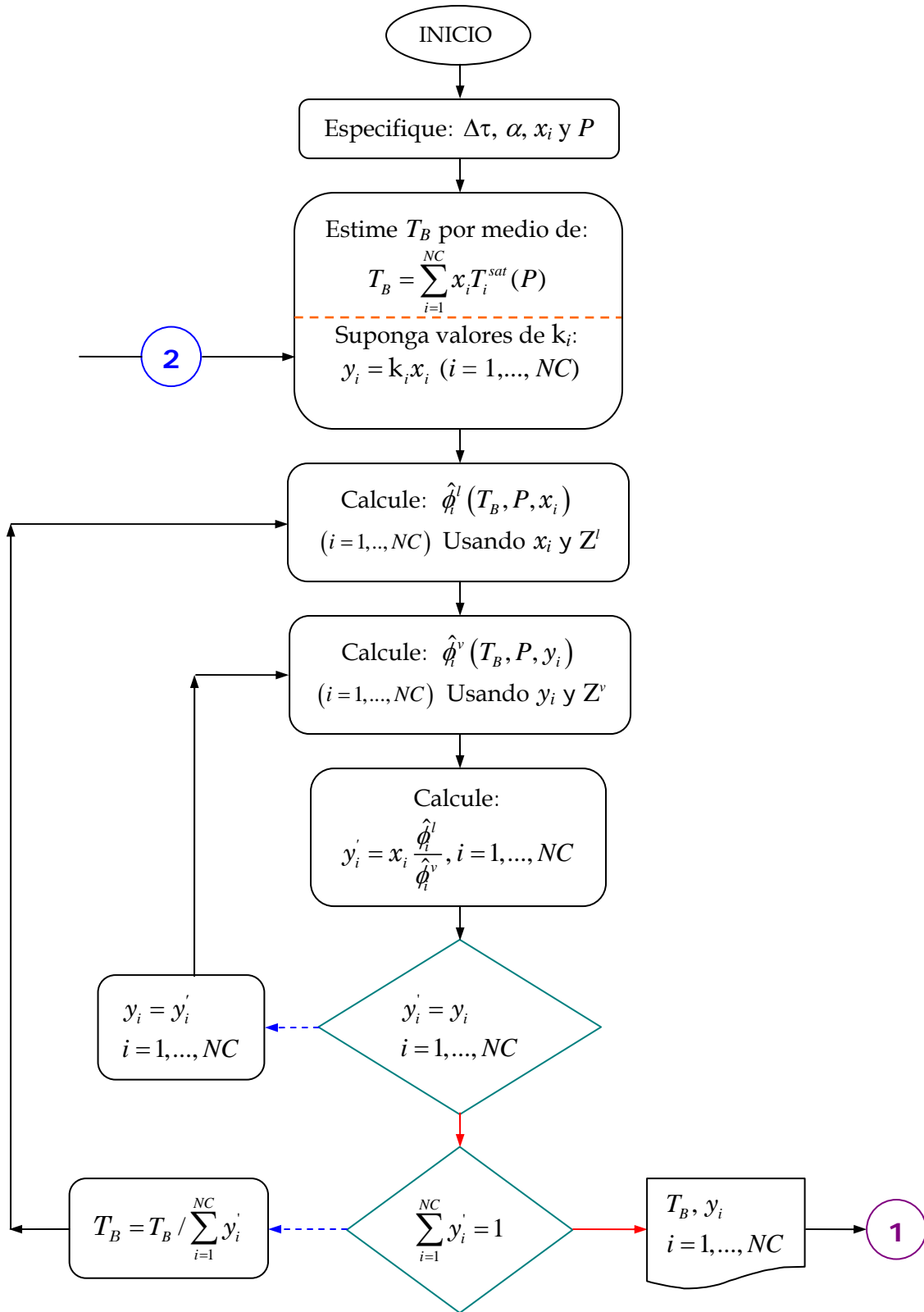
$$\mathfrak{F}_1 = \begin{vmatrix} \underline{A}_{BB} & \underline{A}_{BC} & \cdots & \underline{A}_{BNC} \\ \underline{A}_{CB} & \underline{A}_{CC} & & \underline{A}_{CNC} \\ & & & \vdots \\ \underline{A}_{nB} & \cdots & \cdots & \underline{A}_{NCNC} \end{vmatrix} = 0$$

$$\mathfrak{R}_1 = \begin{vmatrix} \underline{A}_{BB} & \underline{A}_{BC} & \cdots & \underline{A}_{BNC} \\ \underline{A}_{CB} & \underline{A}_{CC} & & \underline{A}_{CNC} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial \mathfrak{F}_1}{\partial N_B} & \cdots & \cdots & \frac{\partial \mathfrak{F}_1}{\partial N_{NC}} \end{vmatrix}$$

La ventaja de este ordenamiento de variables,  $\underline{U} = \underline{U}(S, N_B, N_C, \dots, N_{NC}, V)$  es que los determinantes  $\mathfrak{J}_1$  y  $\mathfrak{R}_1$  solo contienen derivadas con respecto al número de moles. No aparecen derivadas con respecto a la presión (tal como  $\underline{A}_{VV}$ ). Heidemann y Khalil (1980), utilizaron estos determinantes con la ecuación de estado cúbica de Soave-Redlich-Kowng para calcular los puntos críticos de sistemas multicomponentes. Sin embargo, en este trabajo se emplea la metodología desarrollada por Heidemann y Khalil (1980), con la ecuación de estado cúbica de Peng-Robinson (1977) y que se describe en el Apéndice A.

---

### 3.5.2 Metodología para la Estimación de Puntos Críticos en Mezclas Reactivas



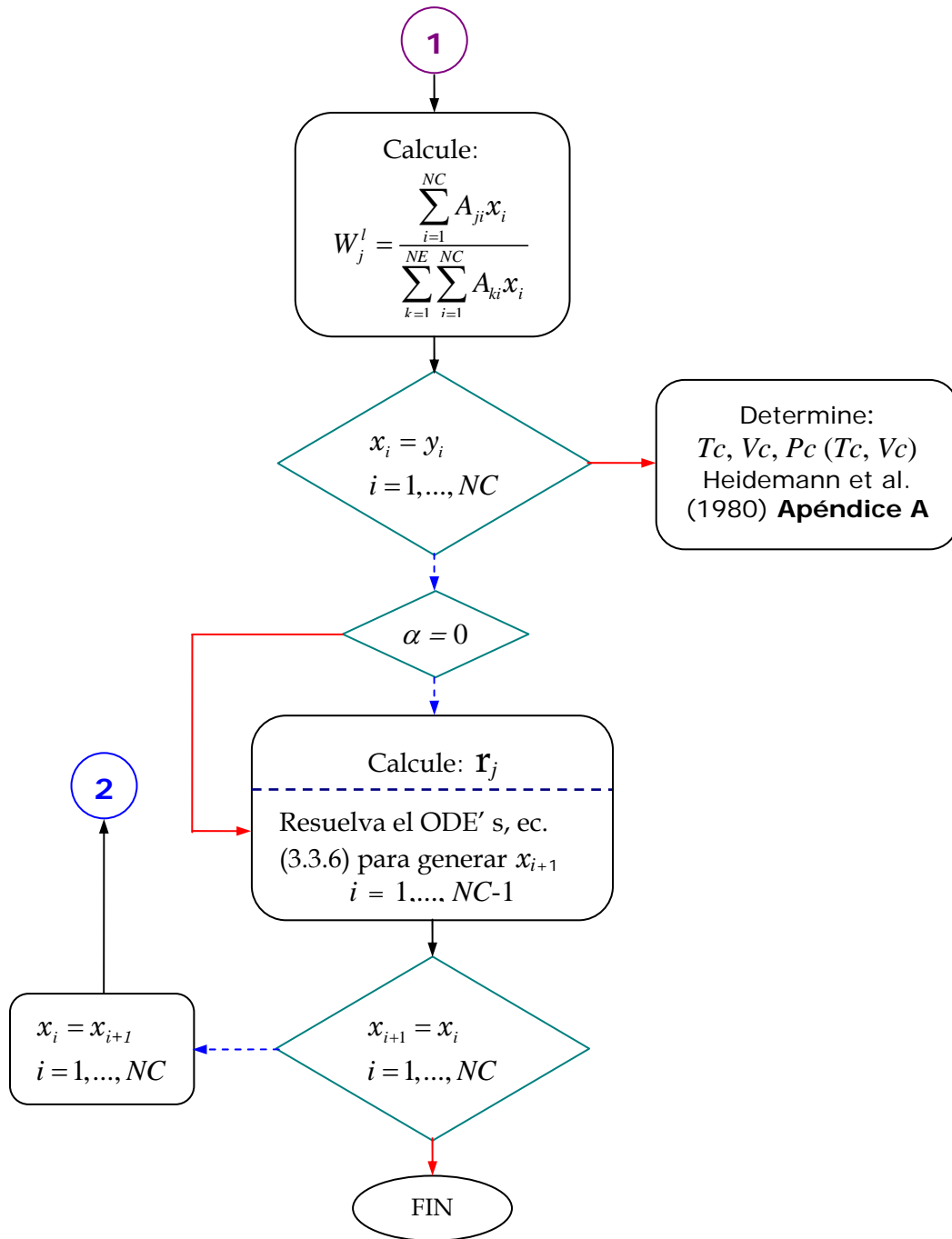


Figura 3.3 Metodología de cálculo propuesta para estimar las propiedades críticas de mezclas reactivas.

La metodología propuesta para la estimación de las propiedades críticas para un sistema reactivo se describe en la figura 3.3. La solución del sistema de ecuaciones algebraico-diferenciales ecs. (3.3.4) y (3.3.6) requiere de valores iniciales para las  $x_i$  de los  $NC$  componentes, de  $P$  y de  $\alpha$ .

**Metodología de cálculo propuesta para estimar las propiedades críticas de mezclas reactivas multicomponente.**

1. Dados  $\Delta\tau, \alpha, P, x_i$   $i = 1, 2, \dots, NC.$
2. Estime un valor para  $T_B$
3. Suponga valores de  $k_i$  para obtener estimados iniciales de  $y_i$   $i = 1, 2, \dots, NC.$
4. Calcule el coeficiente de fugacidad de cada especie en la fase líquida.
5. Calcule el coeficiente de fugacidad de cada especie en la fase vapor.
6. Calcule nuevos valores de  $y_i'$  (corregidos).
7. Compare las  $y_i$  del paso 3 con las  $y_i'$  del paso 6.
8. Si no cambian pase al paso 10.
9. Tome como  $y_i = y_i'$  y regrese al paso 5.
10. Verifique  $\sum_{i=1}^{NC} y_i' = 1.$
11. Pase al paso 13 si la restricción del paso 10 se cumple.
12. Calcule una  $T_B$  nueva y regrese al paso 4.
13. Imprima  $T_B$  y  $y_i$   $i = 1, 2, \dots, NC.$
14. Calcule las fracciones de *elemento* para la fase líquida.
15. Compare las  $x_i$  con las  $y_i.$   $i = 1, 2, \dots, NC.$
16. Si son iguales, calcule las propiedades críticas de la mezcla y finalice, de lo contrario prosiga.
17. Si  $\alpha = 0$  pase al paso 19, de lo contrario prosiga.
18. Calcule  $r_j.$
19. Resuelva el ODE's para generar  $x_{i+1}.$
20. Compare  $x_i$  y  $x_{i+1}.$
21. Si son iguales pare el cálculo, si no regrese al paso 3, tomando  $x_i = x_{i+1}.$

# Capítulo 4

## *Resultados y discusión*

Con fundamento en la metodología de cálculo propuesta en el capítulo anterior se desarrollaron los programas de cómputo para el cálculo del equilibrio líquido-vapor con reacción química y punto crítico para los compuestos más refractarios presentes en el diesel. Los resultados se presentan en forma gráfica en diagramas de fases reactivos y diagramas ternarios en términos de *elementos* (mapas de curvas residuales reactivas).

### 4.1 Casos de estudio

Con respecto a los sistemas reactivos de los compuestos más refractarios presentes en el diesel, solo se reportan en este trabajo los resultados de simulación para el caso del 4, 6-DiMeDBT, ya que es el compuesto menos reactivo y además es el único sistema para el cual se identificaron puntos críticos. Por otra parte, se establece que la mezcla modelo inicial está libre de productos y contiene como máximo 500 ppm en peso de compuesto azufrado, de esta manera se puede asumir que la mezcla es rica en disolvente. Trabajos experimentales sobre la cinética de las reacciones de hidrodesulfuración han sido desarrollados midiendo la tasa de reacción de DBT, 4-MeDBT y 4, 6-DiMeDBT empleando hidrógeno y un disolvente. Comúnmente los solventes empleados para las reacciones de hidrodesulfuración de estos compuestos son *n*-hexadecano (Broderick y Gates, 1981) y una mezcla de *n*-parafinas (Vanrysselberghe *et al.* 1996, 1998). A pesar de que la solubilidad de hidrógeno se incrementa con el contenido de átomos de carbono en los hidrocarburos, la presión crítica de los disolventes antes mencionados está por debajo de 25 atmósferas. Por lo tanto, es necesario emplear un disolvente cuya presión crítica esté por arriba de 30 atmósferas. En este caso se emplea tetralina (1, 2, 3, 4-tetrahidronaftaleno) como disolvente. La tetralina es un producto de la hidrogenación de naftaleno y además forma parte de la mezcla real de diesel. Este disolvente tiene una presión crítica de 35.7 atmósferas, lo que hace posible establecer un rango de presiones de operación para la simulación no mayor a 30 atmósferas.



Finalmente por razones de cálculo y en concordancia con lo reportado por Groten *et al.* (2002) en la patente US 6, 416, 659 B1, la cantidad de hidrógeno alimentada al destilador se establece aproximadamente como 10 veces la cantidad de compuesto azufrado presente en la mezcla modelo, por lo que las condiciones de simulación son:

<b>Tabla 4-1</b> Consideraciones generales para la simulación		
Mezcla Modelo	Solvente	Presión (atm)
4, 6-DiMeDBT	Tetralina	10, 15, 20, 25, 30
<i>Concentraciones iniciales</i>		
$x_{4,6-DiMeDBT}$	$x_{H_2}$	$x_{solvente}$
0.0005	0.005	0.9945

Con estas concentraciones iniciales y de acuerdo con los ejemplos 2-1 y 2-2 y la ec. (2.1.1.4) del capítulo 2, es posible calcular las fracciones de *elemento* y su normalización para este sistema reactivo.

<b>Tabla 4-2</b> Fracciones de <i>elemento</i> iniciales		
Mezcla modelo	Fracciones de <i>elemento</i>	Fracciones de <i>elemento</i> normalizadas
4, 6-DiMeDBT	$W_{A,0} = 9.695 \times 10^{-4}$	$W^*_{A,0} = 0.02703$
H <sub>2</sub>	$W_{B,0} = 9.695 \times 10^{-4}$	$W^*_{B,0} = 0.02703$
Tetralina	$W_{C,0} = 3.393 \times 10^{-2}$	$W^*_{C,0} = 0.94594$
	$W_{D,0} = 0.96413$	

#### 4.1.1 Curvas residuales no reactivas

Como primer paso de la discusión de los resultados obtenidos, se analiza la mezcla modelo sometida a un proceso de destilación simple. La figura 4.1 muestra esquemáticamente un proceso de destilación simple, en donde el recipiente se carga con la mezcla modelo de composición inicial  $\mathbf{X}^0 = [0.0005, 0.005, 0.9945]^T$ . Por otra parte  $\alpha = 0$ , que de acuerdo con el significado físico de este parámetro, no existe catalizador presente en el recipiente y por lo tanto no se lleva a cabo reacción química. De esta manera el modelo desarrollado (ec. 3.1.9) en el capítulo 3, se reduce a:

$$\frac{dx_i}{d\tau} = x_i - y_i \quad i=1,2$$

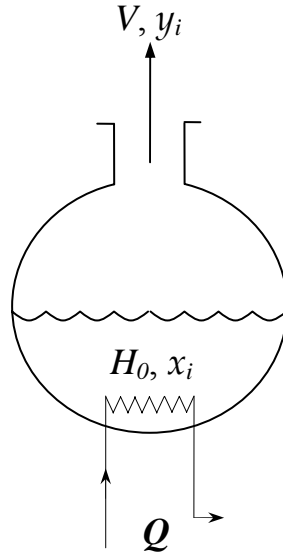
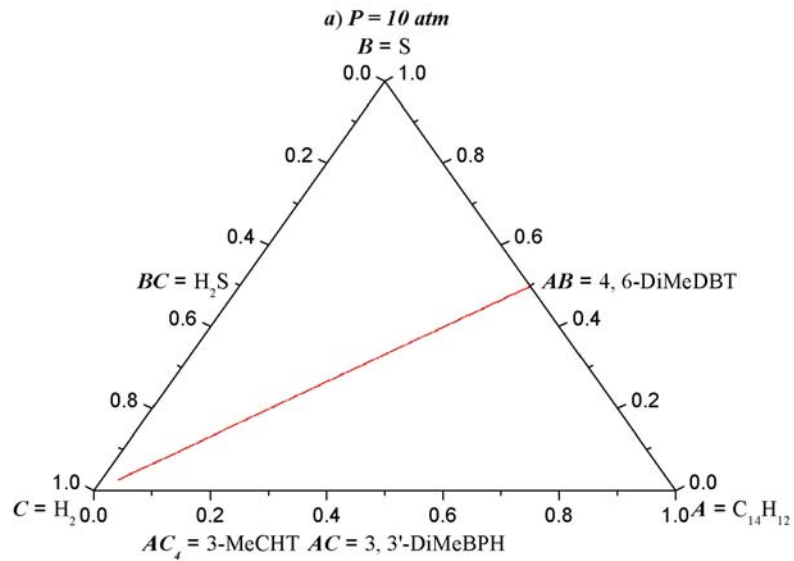


Figura 4. 1 Representación esquemática de un proceso de destilación simple.

y que se resuelve con la metodología descrita en el capítulo 3. Se realizaron simulaciones a 10, 15, 20, 25 y 30 atmósferas de presión.



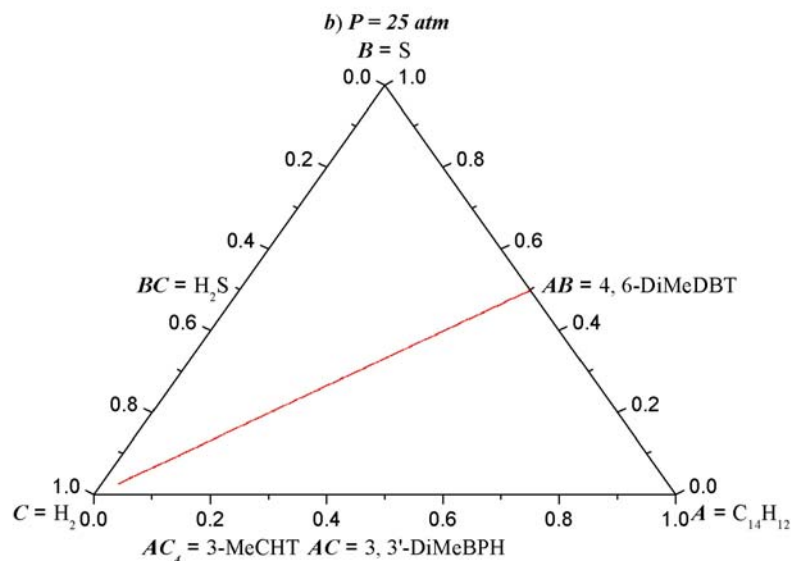


Figura 4.2. Curvas residuales no reactivas para el sistema 4, 6-DiMeDBT-H<sub>2</sub>-Tetralina. Proceso de destilación simple  $\alpha = 0$ .

En general, la curva no reactiva tiene un comportamiento único, independientemente de la presión de operación, como se ilustra en la figura 4.2 En las figuras 4.2 a), b) se puede observar que para ambos casos, la curva residual inicia en el punto inferior izquierdo del diagrama ternario ya que la mezcla inicial está libre de productos de reacción y cuyas coordenadas normalizadas son las que se dan en la tercera columna de la tabla 4-1 y termina en el punto que corresponde al 4, 6-DiMeDBT puro con coordenadas (0.5, 0.5, 0.0) y que está representado por la combinación de *elementos AB*. De acuerdo con la naturaleza del proceso, este comportamiento es de esperarse ya que la mezcla inicial es destilada sin llevarse a cabo reacción química en la fase líquida. El hecho de que la curva residual no reactiva termine en el nodo *AB* indica que tanto el hidrógeno como el disolvente (tetralina) se encuentran completamente en la fase vapor y que el líquido residual es rico en el componente más pesado presente en la mezcla inicial, en este caso el 4, 6-DiMeDBT (compuesto con la temperatura de ebullición más alta). Por otra parte, la similitud que presentan los diagramas mostrados en las figuras 4.2 a), b), se debe a que la representación en términos de *elementos* solo refleja la variación que sufren las diversas combinaciones de los *elementos* que forman los compuestos que intervienen en el proceso de separación pura. Sin embargo, no incorpora las diferentes temperaturas de ebullición de las mezclas residuales debido al proceso de vaporización de la mezcla inicial. En estos casos, para poder observar el efecto de

la temperatura sobre del proceso de destilación simple, es conveniente emplear diagramas de fases más comunes como los diagramas  $T$ - $xy$ . La figura 4.3 muestra el efecto que imprime la presión de operación al proceso de destilación simple visualizado a través de los diagramas de fases  $T$ - $xy$ .

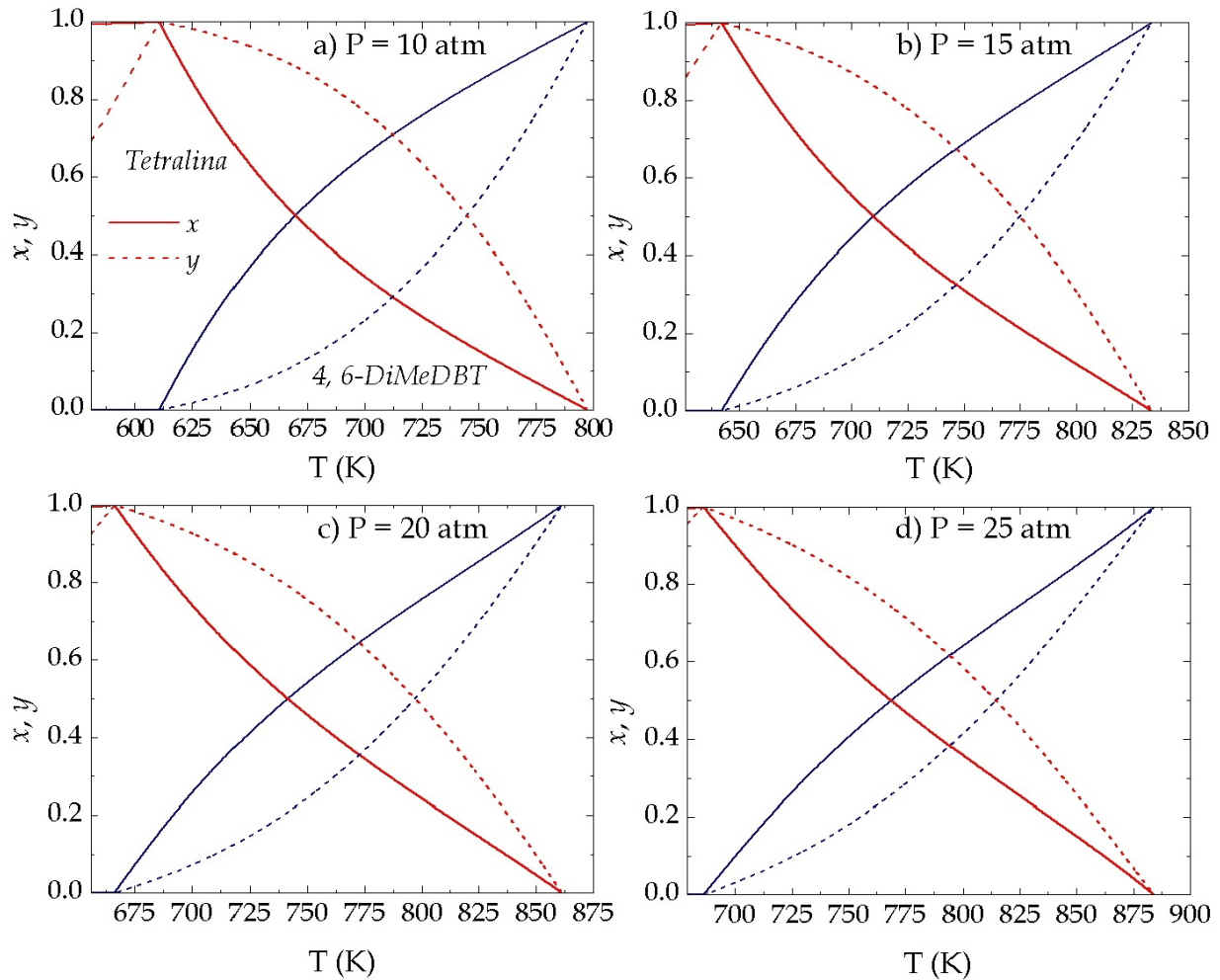


Figura 4.3 Diagramas de fases para la mezcla 4, 6-DiMeDBT/ $H_2$ /Tetralina a diferentes presiones de operación,  $\alpha = 0$ .

Por otra parte, la visualización del proceso de destilación simple a través de estos diagramas de fases, resulta de gran utilidad debido a que permite observar los efectos relacionados con la solubilidad del hidrógeno con respecto a la temperatura y presión, en contraste con la representación en términos de *elementos* a través de los diagramas ternarios que no presentan diferencias significativas.

En el caso del proceso de destilación simple (sin reacción química), se espera que independientemente de la presión de operación, la concentración del compuesto más pesado presente en la mezcla inicial, en este caso el 4, 6-DiMeDBT, aumente con el incremento de la temperatura, mientras que la concentración de los compuestos más ligeros, que son el hidrógeno y el disolvente, disminuya hasta que abandonen por completo la fase líquida, esto debido a que la naturaleza del proceso es de evaporación abierta, como lo esquematiza la figura 4.1. En las figuras 4.3 a), b), c) y d), el comportamiento del sistema muestra dos zonas de temperatura perfectamente definidas en donde se está llevando a cabo un equilibrio de fases líquido-vapor entre sistemas binarios. Cuando el proceso de destilación simple se verifica a 10 atm de presión (figura 4.3 a), la primera zona se localiza en el intervalo de temperatura 580.8-610.78 K; para el caso de 15 atm (figura 4.3 b), esta zona se localiza en el intervalo de 625.91-642.00 K; para 20 atm (figura 4.3 c) en el intervalo de 655.79-666.11 K y para 25 atm (figura 4.3 d) esta zona comienza en 678.97 K y termina en 686.00 K. Estas zonas en los diagramas de fases a diferentes presiones, corresponden a un equilibrio de fases líquido-vapor entre el hidrógeno y el disolvente (tetralina), dado que la composición del compuesto azufrado (4, 6-DiMeDBT) en esta zona es muy pequeña. Cuando el proceso se lleva a cabo a 10 atm, la segunda zona se encuentra entre 610.78-797.18 K; a 15 atm se encuentra entre 642.00-833.44; para una presión de 20 atm se localiza entre 666.11-866.89 K y para 25 atm se encuentra entre 686.00-884.09 K. Esta zona corresponde a un equilibrio de fases líquido-vapor entre el 4, 6-DiMeDBT y el disolvente (tetralina) dado que en estos intervalos el hidrógeno ha sido evaporado por completo de la fase líquida.

Cuando del proceso de destilación simple se lleva a cabo a 30 atm de presión, se observa un comportamiento muy particular. Como para los casos anteriores, también se identifican dos zonas de temperatura como se puede apreciar en la figura 4.4. La primera zona de temperatura se localiza entre 698.26-703.11 K, que como se mencionó, corresponde a un equilibrio de fases líquido-vapor entre el hidrógeno y el disolvente. Sin embargo la segunda zona de temperatura, comienza en 703.11 K y termina en un punto crítico entre el 4, 6-DiMeDBT y el disolvente, cuya temperatura es de 892.95 K y composición  $x_{4,6\text{-DiMeDBT}} = y_{4,6\text{-DiMeDBT}} = 0.934$  y  $x_{\text{disolvente}} = y_{\text{disolvente}} = 0.066$ ; que fue determinado de acuerdo con la metodología descrita en el capítulo 3.

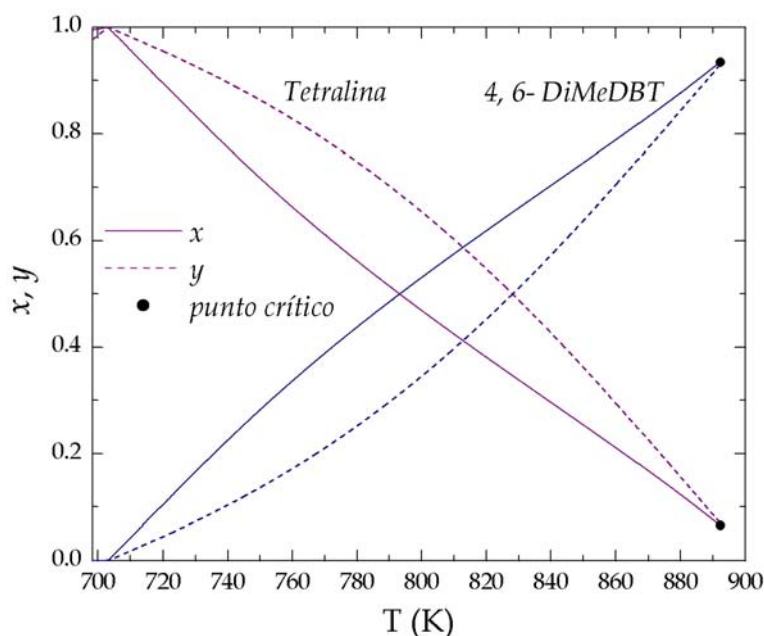


Figura 4.4 Diagrama de fases para la mezcla 4, 6-DiMeDBT/H<sub>2</sub>/Tetralina a 30 atm de presión.

La vaporización de una mezcla a presión constante generalmente no ocurre a temperatura constante, a diferencia de la vaporización de componentes puros. La construcción de estos diagramas de fases, se basa en un cálculo de temperatura de burbuja a una presión de operación dada. Así por ejemplo, partiendo de la mezcla inicial con composición  $\mathbf{X}^0 = [0.0005, 0.005, 0.9945]^T$  y una presión de 10 atm, la temperatura a la que aparece la primera burbuja de vapor corresponde a 580.8 K, mientras que para 15 atm es de 625.91 K. De esta manera la composición de la mezcla va cambiando conforme la temperatura cambia.

Es muy importante notar que la primera zona de temperatura considerada en el proceso de destilación simple es la más importante cuando se considere que se lleva a cabo una reacción química en la fase líquida, debido a que ahí es donde se encuentra el hidrógeno presente en la fase líquida. Adicionalmente, y como se puede observar en los diagramas de fases, el intervalo de temperatura que corresponde a la primera zona de equilibrio se amplía cuando la presión de operación disminuye.

Ya que se ha analizado el efecto que imprime la presión de operación sobre el proceso de destilación simple para la mezcla modelo considerada, ahora se procede a analizar dicho proceso considerando que se lleva a cabo una reacción química en la fase líquida. En primera instancia, se considerará que la reacción química que se lleva a cabo en la fase líquida es la reacción de hidrogenólisis del 4, 6-DiMeDBT.

### 4.1.2 Hidrogenólisis del 4, 6-DiMeDBT

Como se mencionó en el capítulo 2, esta reacción procede a través de la extracción directa del átomo de azufre de la molécula de 4, 6-DiMeDBT para formar 3, 3'-DiMeBPH y H<sub>2</sub>S. Posteriormente la molécula de 3, 3'-DiMeBPH se hidrogena para formar 3-MeCHT, sin embargo, tal como lo señala Vanrysselberghe *et al.* (1998) la adsorción de 3, 3'-DiMeDBT sobre los sitios activos  $\sigma$  y  $\tau$  del catalizador no fue significativamente diferente de cero y la hidrogenación del 3, 3'-DiMeDBT fue despreciable con respecto a las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación del 4, 6-DiMeDBT ( $r_{4, 6\text{-DiMeDBT}\sigma} \gg r_{3, 3'\text{-DiMeBPH}\tau}$  y  $r_{4, 6\text{-DiMeDBT}\tau} \gg r_{3, 3'\text{-DiMeBPH}\tau}$ ).

Considerando la unidad de destilación simple que se muestra en la figura 4.1, y suponiendo que el recipiente se carga con una cantidad de catalizador específico para llevar a cabo la reacción de hidrogenólisis en fase líquida, se procederá a discutir los resultados obtenidos solo a 30 atm de presión, debido principalmente a que se está interesado en la posible existencia de puntos críticos en el sistema reactivo. Por lo tanto, para el cálculo de las curvas residuales considerando reacción química, el modelo a resolver es el sistema autónomo de ecuaciones diferenciales definido por la ec. (3.2.9) del capítulo 3. En primer lugar se analiza el comportamiento del sistema reactivo a través de los diagramas de fases  $T$ - $xy$ .

Para un valor de  $\alpha = 5$ , se diferencian dos regiones o zonas de temperatura como lo muestra la figura 4.5. La primera zona se localiza entre 698.26-703.11 K, y la segunda zona comienza en 703.11 K y termina en un punto crítico para el sistema 4, 6-DiMeDBT/3, 3'-DiMeBPH/disolvente, cuya temperatura es de 891.93 K. A diferencia del proceso de destilación simple, en donde la primera región de temperatura implica un equilibrio líquido-vapor entre el hidrógeno y el disolvente debido a que la concentración del 4, 6-DiMeDBT es muy pequeña, en este caso, el equilibrio líquido-vapor se ve modificado debido principalmente, a las especies que se consumen y/o se generan en la fase líquida por efecto de la reacción química. Después de 703.111 K, se establece un equilibrio de fases líquido-vapor entre 4, 6-DiMeDBT/3, 3'-DiMeBPH/disolvente, debido a que en esta región de temperatura, los componentes más ligeros, H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S, se han vaporizado por completo de la fase líquida. En principio, se puede decir que existe una zona reactiva, en donde se llevan a cabo de manera simultánea los procesos de reacción y separación, y que comienza en 698.26 y termina en 703.11 K; y una zona de



separación simple, que comienza en 703.11 K y termina en un punto crítico de la mezcla, como se muestra en la figura 4.5.

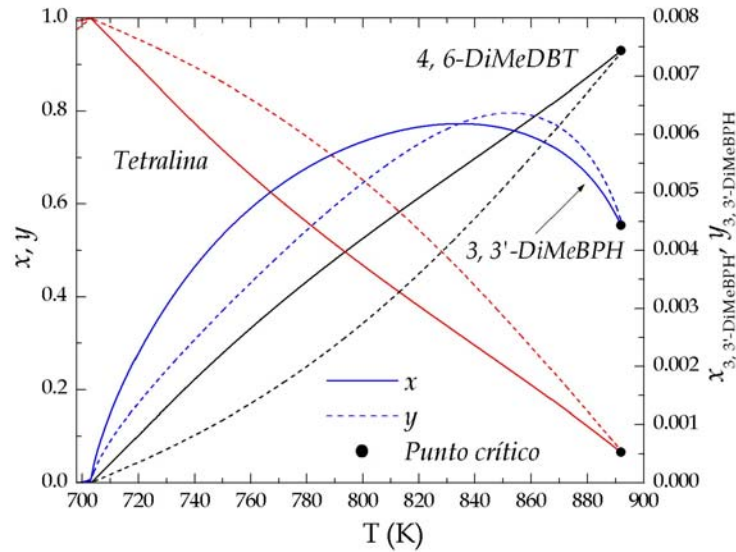


Figura 4.5 Diagrama de fases para la mezcla 4, 6-DiMeDBT/3, 3'-DiMeBPH/Tetralina a  $P = 30$  atm y  $\alpha = 5$ .

La figura 4.6 muestra el comportamiento del sistema cuando  $\alpha = 50$ . Cualitativamente se observa una similitud casi total con el comportamiento exhibido por el sistema para  $\alpha = 5$

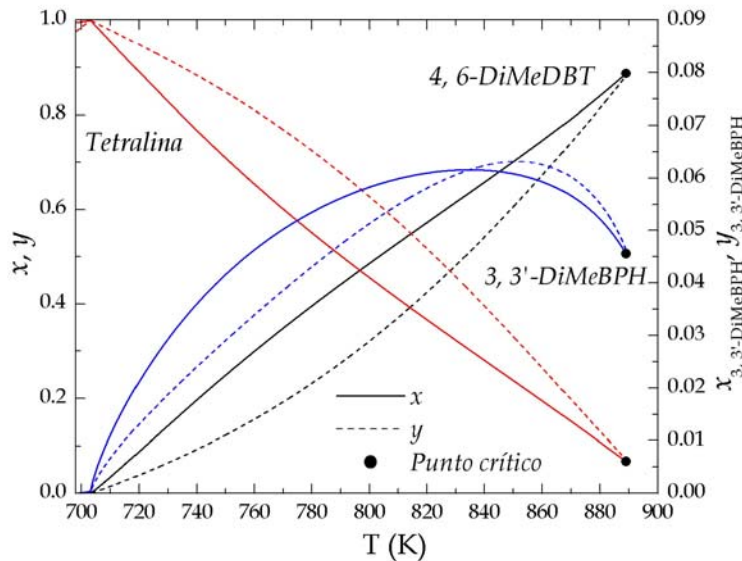


Figura4. 6 Diagrama de fases para la mezcla 4, 6-DiMeDBT/3, 3'-DiMeBPH/Tetralina a  $P = 30$  atm y  $\alpha = 50$ .

La segunda región de temperatura, en donde se establece un equilibrio líquido-vapor entre 4, 6-DiMeDBT/3, 3'-DiMeBPH/disolvente, termina en el punto crítico de la mezcla, a una temperatura de 888.99 K. Sin embargo comparando la concentración del 3, 3-DiMeBPH, se observa que para  $\alpha = 50$  el valor de concentración es 10 veces más grande que para  $\alpha = 5$ . La figura 4.7 muestra el comportamiento del sistema cuando  $\alpha = 200$ , en donde la segunda zona de temperatura termina en 867.79 K que corresponde a un punto crítico de la mezcla.

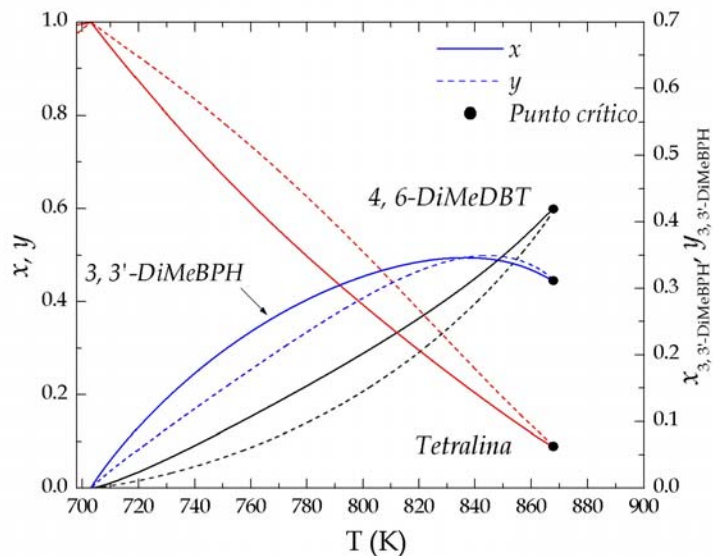


Figura 4.7 Diagrama de fases para la mezcla 4, 6-DiMeDBT/3, 3'-DiMeBPH/Tetralina a  $P = 30$  atm y  $\alpha = 200$ .

Como se puede apreciar, a medida que aumenta el valor de  $\alpha$ , la segunda región de temperatura se va reduciendo y la concentración del 3, 3-DiMeBPH se ve incrementada en la fase líquida. Para un valor de  $\alpha = 1000$ , la segunda región de temperatura termina en 805.01 K que corresponde a un punto crítico binario para el sistema 3, 3'-DiMeBPH/disolvente, es decir, el 4, 6-DiMeDBT ha sido consumido en su totalidad de la fase líquida, debido a la reacción química como se observa en la figura 4.8. Entonces, en principio se puede decir que el compuesto azufrado ha sido consumido totalmente en la primera zona de temperatura (zona de reacción), que comienza en 698.25 y termina en 703.11 K, y en consecuencia la segunda zona de temperatura solo exhibe un equilibrio de fases líquido-vapor entre las especies más pesadas presentes en la mezcla, es decir un proceso de separación simple.

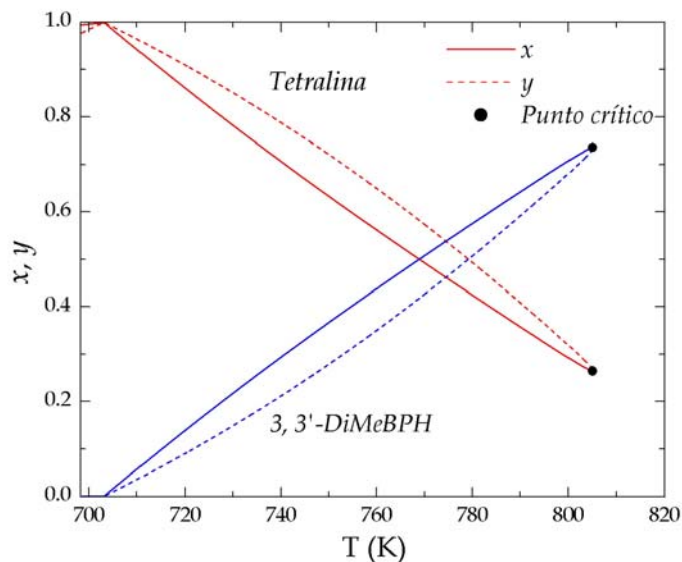


Figura 4.8 Diagrama de fases para la mezcla 3, 3'-DiMeBPH/Tetralina a  $P = 30$  atm y  $\alpha = 1000$ .

Sin embargo, la región de temperatura donde se lleva a cabo la reacción química no se visualiza de manera clara en los diagramas de fases  $T$ - $xy$  en el rango completo de temperatura donde se verifican los procesos de reacción-separación.

Para poder observar lo que está pasando en la zona reactiva, es conveniente mostrar esta región de temperatura, es decir de 698.25 a 703.111 K. La figura 4.9 muestra la composición del 4, 6-DiMeDBT en la fase líquida para diferentes valores de  $\alpha$ . Como se puede observar, las curvas generadas para distintos valores de  $\alpha$ , parten del mismo punto, que es la concentración inicial del compuesto azufrado (4, 6-DiMeDBT) en la mezcla reactiva y que de acuerdo con la tabla 4-1 es,  $x_{4,6\text{-DiMeDBT}}^0 = 0.0005$ . Se observa que a partir de valores de  $\alpha$  mayores a 10, la concentración del compuesto azufrado en la fase líquida muestra un valor mínimo de concentración para posteriormente aumentar con la temperatura. Por ejemplo, para  $\alpha = 200$  se observa un mínimo en 702.89 K con una concentración de compuesto azufrado de  $4.045 \times 10^{-5}$  y de ahí en adelante la concentración del compuesto azufrado comienza a aumentar en la fase líquida con la temperatura. Cuando  $\alpha = 1000$ , se observa que aproximadamente a partir de 700.5 K la concentración del 4, 6-DiMeDBT es cero en la fase líquida. Eso da lugar a que después de la zona reactiva solo se establezca un equilibrio líquido vapor entre las especies más pesadas presentes en la mezcla (figura 4.8).

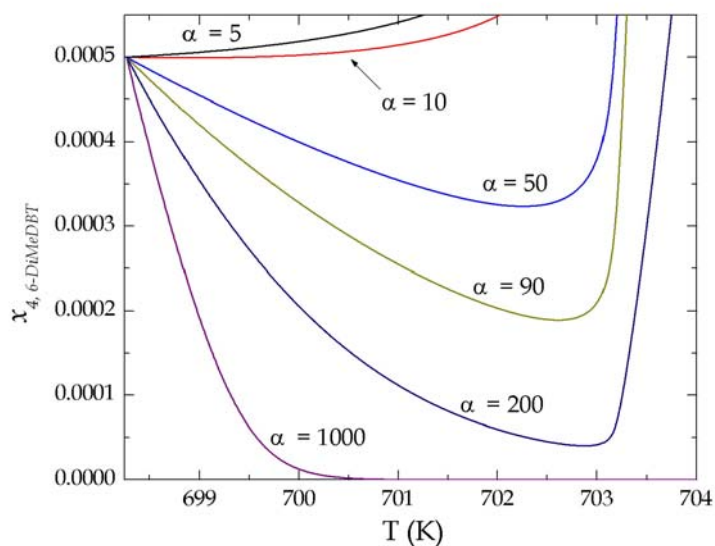


Figura 4.9 Composición del 4, 6-DiMeDBT en la fase líquida a  $P = 30$  atm.

Con respecto a la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  en la fase líquida, se puede observar en la figura 4.10 que para  $\alpha = 200$  la concentración máxima alcanzada de este componente en la fase líquida es de  $3.2479 \times 10^{-4}$  a una temperatura de 701.02 K aproximadamente. Sin embargo, en la figura 4.9 se observa que a esta temperatura la concentración de 4, 6-DiMeDBT continúa disminuyendo hasta alcanzar su valor mínimo en la fase líquida a una temperatura de 702.89 K aproximadamente. Este comportamiento se justifica con el hecho de que a 701.02 K todavía existe hidrógeno disponible en la fase líquida para que la reacción química proceda (figura 4.11). Bajo este comportamiento, podría esperarse que el  $\text{H}_2\text{S}$  formado debido a la reacción química inhiba la ruta de desulfuración directa, sin embargo, el  $\text{H}_2\text{S}$  formado es retirado de la fase líquida debido al incremento de la temperatura, permitiendo así, que la reacción química proceda con facilidad hasta una temperatura de 702.89 K, que es donde prácticamente el hidrógeno se ha consumido por completo de la fase líquida (figura 4.11). Este hecho permite decir que, probablemente, la velocidad de vaporización del  $\text{H}_2\text{S}$  es mayor que su velocidad de producción por efecto de la reacción química en el intervalo de temperatura de 701.02-702.89 K.

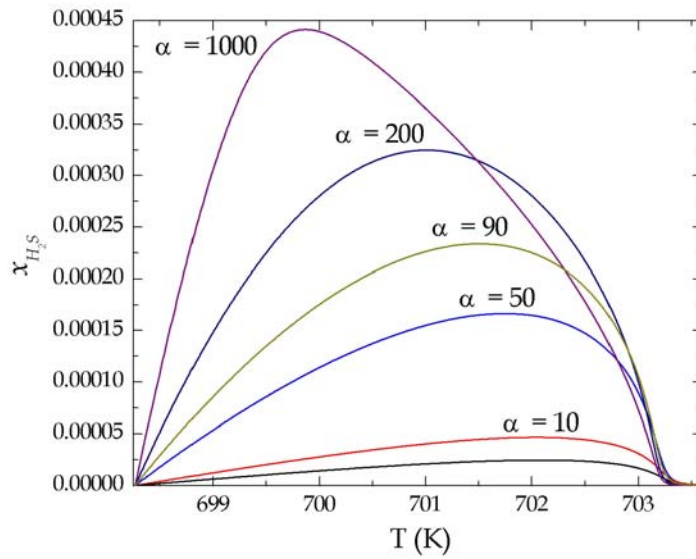


Figura 4.10 Composición del H<sub>2</sub>S en la fase líquida a P = 30 atm.

Comparando las figuras 4.10 y 4.12, se puede observar que independientemente del valor de  $\alpha$ , la composición del H<sub>2</sub>S en la fase líquida siempre es menor que en la fase vapor y que esta diferencia de composiciones se hace más significativa a medida que se incrementa el valor de  $\alpha$ , lo cual implica que la mayor parte del H<sub>2</sub>S producido debido a la reacción química es retirado de la fase reactiva (fase líquida) por efecto del incremento en la temperatura como se ha mencionado anteriormente.

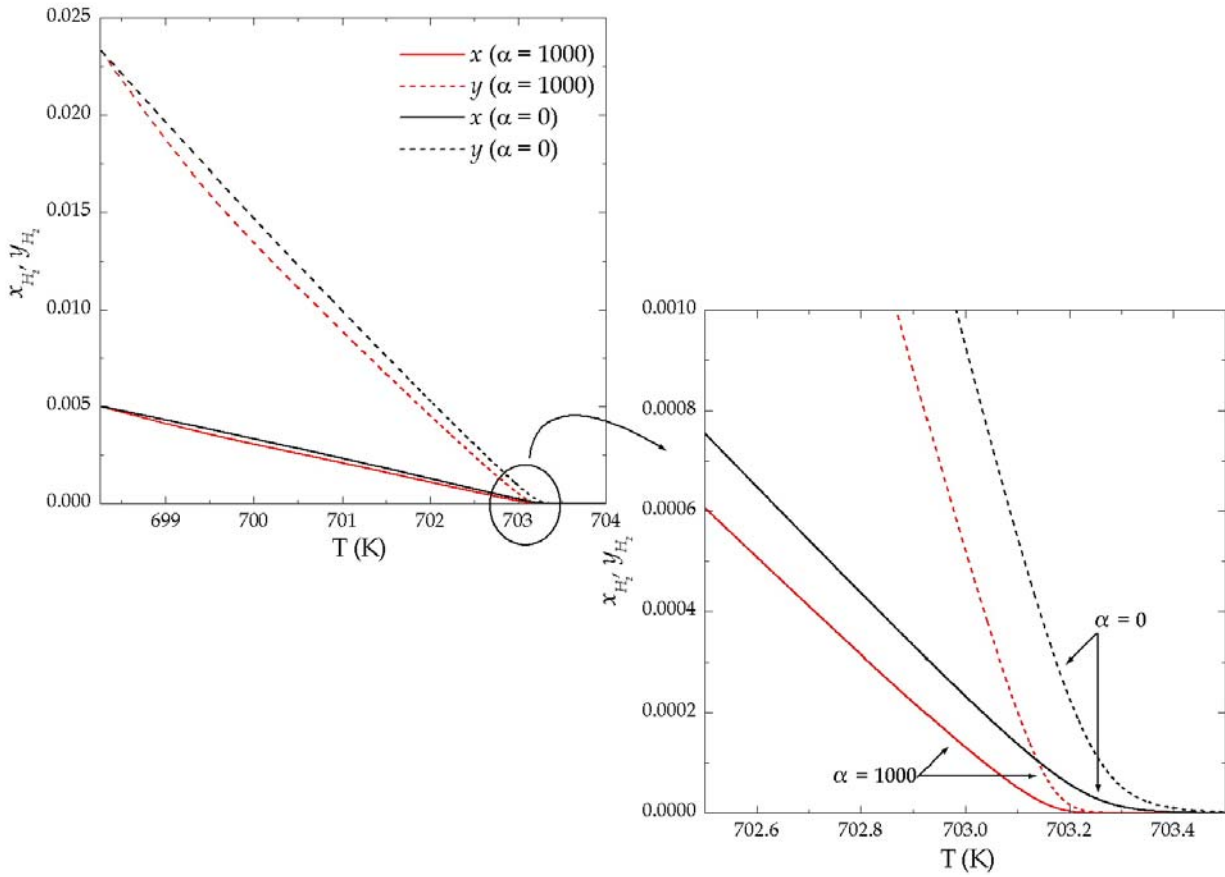


Figura 4.11 Composición del H<sub>2</sub> a P = 30 atm (fases líquida y vapor).

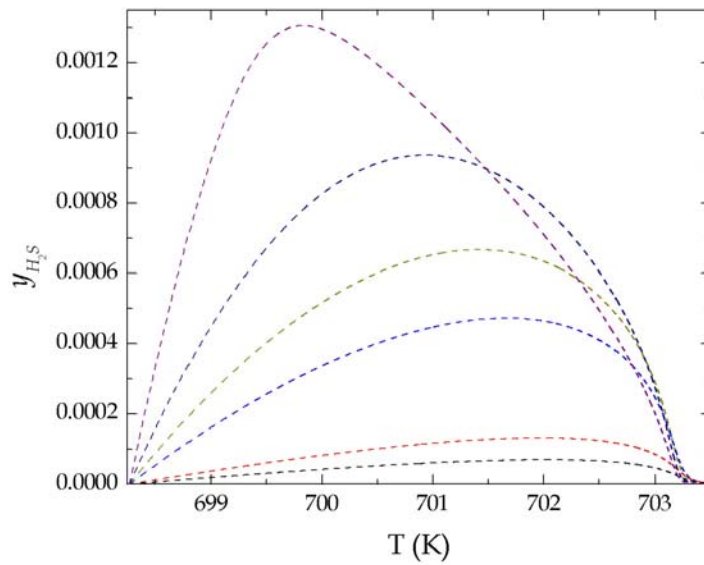


Figura 4.12 Composición del H<sub>2</sub>S en la fase vapor a P = 30 atm.

La figuras 4.13 y 4.14 exhiben el comportamiento de la composición del 3, 3'-DiMeBPH en la fases líquida y vapor, respectivamente.

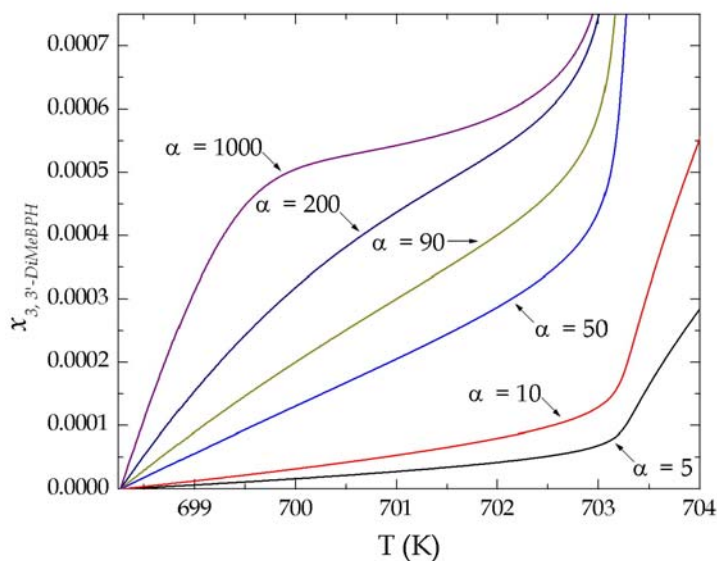


Figura 4.13 Composición del 3, 3'-DiMeDBT en la fase líquida a P = 30 atm.

Comparando las figuras 4.13 y 4.14, se puede observar un comportamiento inverso con respecto al H<sub>2</sub>S. Es decir, la composición en la fase líquida del 3, 3'-DiMeDBT siempre es mayor que la composición en la fase vapor, independientemente del valor de  $\alpha$ . Por ejemplo, para una temperatura de 701 K y un  $\alpha = 200$ , se tiene una concentración para la fase líquida de 0.00045 y para la fase vapor de 0.00025, aproximadamente. Este comportamiento es de esperarse, ya que de acuerdo con el proceso de destilación simple, las especies más pesadas (menos volátiles) se concentran en la fase líquida con el incremento de la temperatura, y las más ligeras, en este caso el hidrógeno y el H<sub>2</sub>S exhiben una tendencia a estar en la fase vapor. Sin embargo, a partir de 702.89 K la concentración del 3, 3'-DiMeDBT aumenta con la temperatura, debido a que después de esta temperatura solo se establece un equilibrio líquido-vapor entre 4, 6-DiMeDBT/3, 3'-DiMeBPH/disolvente y que termina en un punto crítico como lo muestra la figura 4.7.

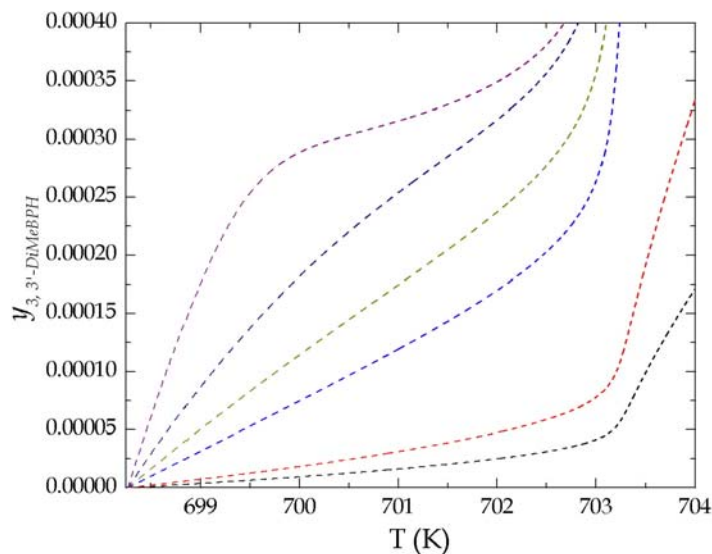


Figura 4.14 Composición del 3, 3'-DiMeDBT en la fase vapor a  $P = 30$  atm.

Por otra parte, para  $\alpha = 1000$ , la concentración máxima que alcanza el  $H_2S$  en la fase líquida es 0.00045 a 699.8 K, aproximadamente. A esta temperatura la concentración del 4, 6-DiMeDBT en la fase líquida prácticamente es cero, como se observa en la figura 4.9. Sin embargo, a esta temperatura existe hidrógeno disponible en la fase líquida para que la reacción proceda, como lo muestra la figura 4.11. Por lo tanto se puede decir que después de 701.00 K en donde la concentración del azufrado es cero en la fase líquida (figura 4.9), se establece un equilibrio de fases líquido-vapor entre el  $H_2$ ,  $H_2S$ , 3, 3'-DiMeDBT y el disolvente. Sin embargo, el hidrógeno y el  $H_2S$ , por efecto de la temperatura abandonan la fase líquida estableciéndose solo un equilibrio líquido-vapor entre el 3, 3'-DiMeDBT y el disolvente a partir de 702.89 K y que termina en un punto crítico binario, como lo muestra la figura 4.8.



### 4.1.3 Hidrogenación del 4, 6-DiMeDBT

Como fue explicado en la sección 2.1 del capítulo 2, la reacción de hidrogenación procede a través de una hidrogenación de la molécula de 4, 6-DiMeDBT para formar intermediarios parcialmente hidrogenados (dimetildibezotiofenos). Estos intermediarios son altamente reactivos y se desulfuran directamente a *cis*- y *trans*-3-metilciclohexiltolueno (3-MeCHT) y H<sub>2</sub>S. Ahora se procede a realizar el análisis del proceso de destilación simple suponiendo que se lleva a cabo la reacción de hidrogenación en la fase líquida. Por lo tanto, retomando todas las consideraciones hechas anteriormente para la ruta de hidrogenólisis, en primer lugar se analiza el comportamiento del sistema reactivo a través de los diagramas de fases *T-xy*.

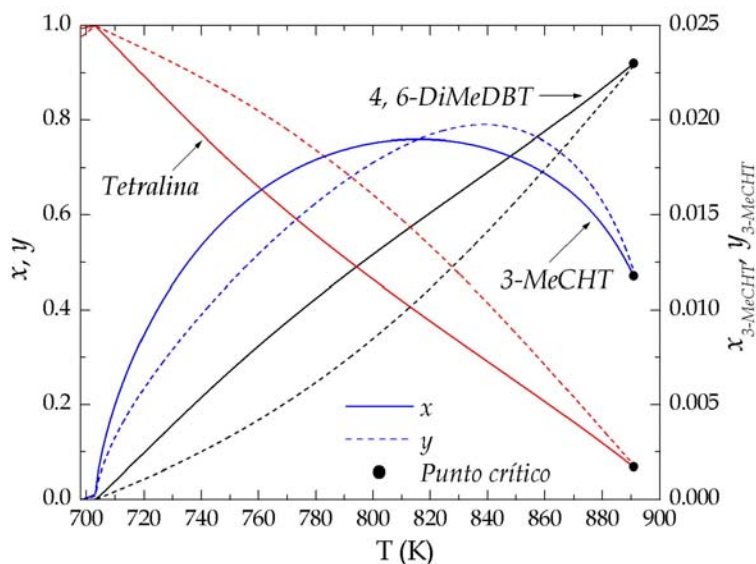


Figura 4.15 Diagrama de fases para la mezcla 4, 6-DiMeDBT/3-MeCHT/Tetralina a  $P = 30$  atm y  $\alpha = 5$ .

Aquí también se diferencian dos zonas de temperatura como lo muestra la figura 4.15. La primera zona comienza en 698.26 y termina en 703.11 K, y la segunda comienza en 703.118 K y termina en un punto crítico ternario (4, 6-DiMeDBT/3-MeCHT/disolvente) cuya temperatura es de 890.85 K. Como se ha mencionado anteriormente, a diferencia del proceso de destilación simple, en donde la primera región de temperatura implica un equilibrio de fases líquido-vapor entre el hidrógeno y el disolvente, en este caso, el equilibrio líquido-vapor se ve modificado debido a las especies que se consumen y/o se generan en la fase líquida por efecto de la reacción química.

Después de 703.118 K, se establece un equilibrio de fases líquido-vapor entre 4, 6-DiMeDBT/3-MeCHT/disolvente, debido a que en esta región de temperatura, los componentes más ligeros,  $H_2$  y  $H_2S$ , se han vaporizado por completo de la fase líquida. Por lo tanto, ahora la zona reactiva, en donde se llevan a cabo de manera simultánea los procesos de reacción y separación, se establece de 698.26 a 703.118 K; y la zona de separación va desde 703.118 K al punto crítico de la mezcla, como se puede observar en la figura 4.15.

La figura 4.16 muestra el comportamiento del sistema cuando  $\alpha = 10$  y de nuevo se observa que su comportamiento es cualitativamente idéntico al comportamiento exhibido en la figura 4.15. Se observa que la segunda región de temperatura, en donde se establece el equilibrio líquido-vapor entre 4, 6-DiMeDBT/3-MeCHT/disolvente, termina en el punto crítico de la mezcla, a una temperatura de 889.66 K. Se debe aclarar que la escala en el eje derecho (0.0-0.030) de la figura 4.15 corresponde a la composición del 3-MeCHT, mientras que la escala del eje izquierdo (0.0-1.0) corresponde a las composiciones del 4, 6-DiMeDBT y disolvente. Esto se hace con el objeto de tener una mejor visualización del comportamiento de las diferentes especies en la zona de separación.

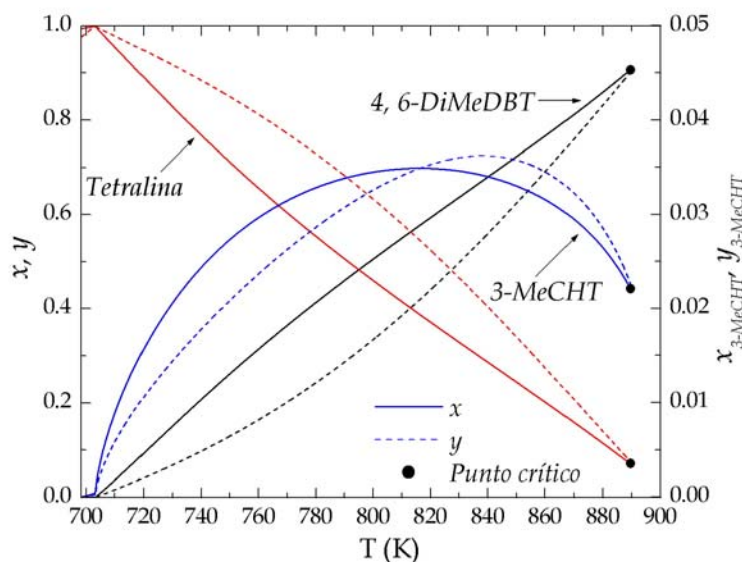


Figura 4.16 Diagrama de fases para la mezcla 4, 6-DiMeDBT/3-MeCHT/Tetralina a  $P = 30$  atm y  $\alpha = 10$ .

La figura 4.17 muestra el comportamiento del sistema para  $\alpha = 50$ , en donde la segunda zona de temperatura termina en 864.34 K que corresponde al punto crítico de la mezcla ( $x_{4, 6\text{-DiMeDBT}} = y_{4, 6\text{-DiMeDBT}} = 0.656$ ;  $x_{3\text{-MeCHT}} = y_{3\text{-MeCHT}} = 0.213$  y  $x_{\text{disolvente}} = y_{\text{disolvente}} = 0.131$ ).

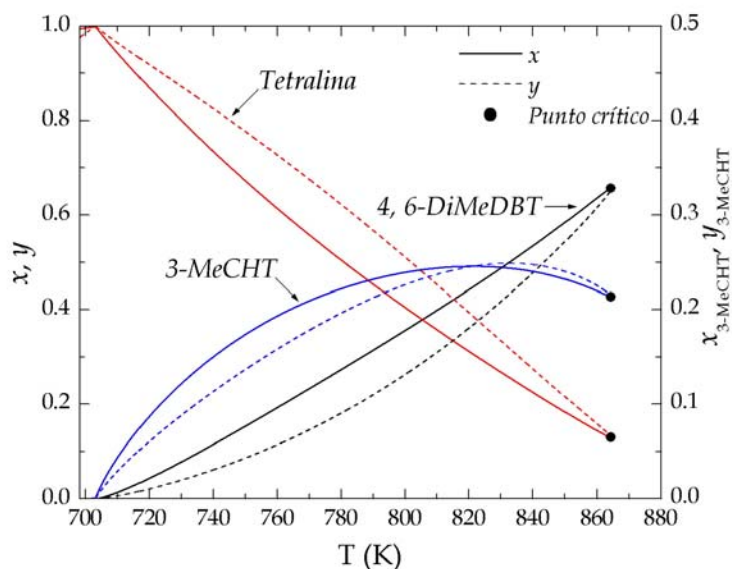


Figura 4.17 Diagrama de fases para la mezcla 4, 6-DiMeDBT/3-MeCHT/Tetralina a P = 30 atm y  $\alpha = 50$ .

Sin embargo, para un valor de  $\alpha = 90$ , la segunda región de temperatura termina en 774.44 K que corresponde con el punto crítico de la mezcla ( $x_{4, 6\text{-DiMeDBT}} = y_{4, 6\text{-DiMeDBT}} = 0.0426$ ;  $x_{3\text{-MeCHT}} = y_{3\text{-MeCHT}} = 0.4871$  y  $x_{\text{disolvente}} = y_{\text{disolvente}} = 0.4703$ ) como lo muestran las figuras 4.18 y 4.19. Como se puede observar, en la figura 4.19 existe una zona de temperatura, muy cerca de la zona reactiva, en donde la concentración del 4, 6-DiMeDBT es prácticamente cero en la fase líquida, aproximadamente localizada entre 700-705 K, sin embargo, después de esta zona de temperatura la concentración del azufrado comienza a aumentar hasta alcanzar el punto crítico de la mezcla. En este sentido conviene analizar con mayor detalle la zona reactiva, para tener una mejor perspectiva del fenómeno que está ocurriendo en esta zona.

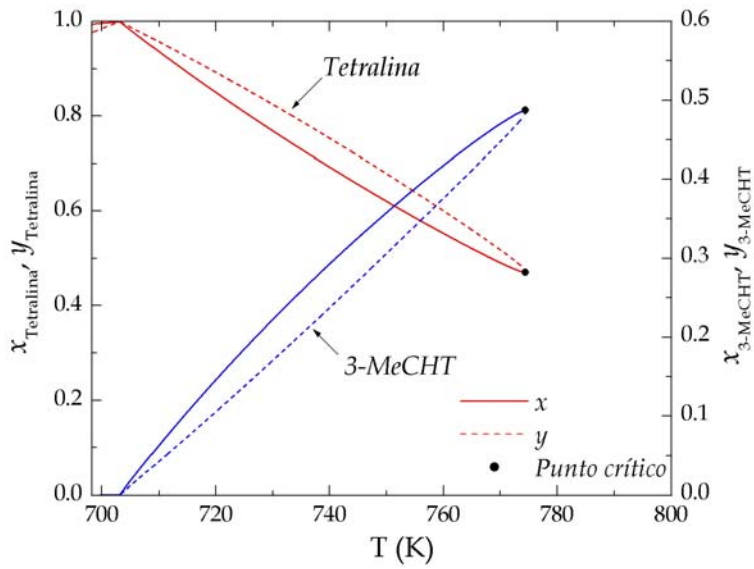


Figura 4.18 Diagrama de fases para la mezcla 3-MeCHT/Tetralina a  $P = 30$  atm y  $\alpha = 90$ .

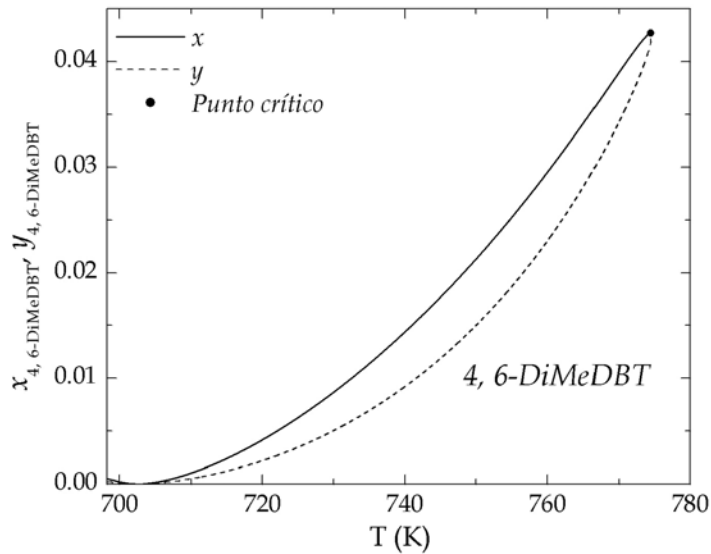


Figura 4.19 Diagrama de fases para el 4, 6-DiMeDBT a  $P = 30$  atm y  $\alpha = 90$ .

Para esto se muestra en la figura 4.20 la composición del 4, 6-DiMeDBT en la zona reactiva para los valores de  $\alpha$  considerados para la reacción de hidrogenación.

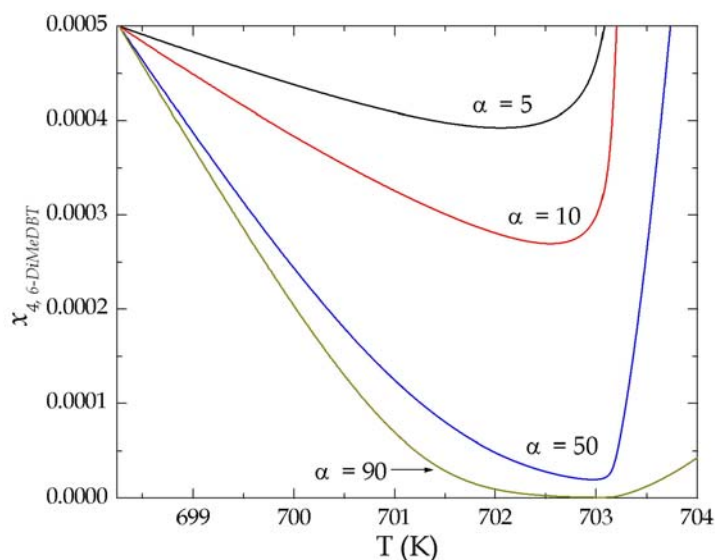


Figura 4.20 Composición del 4, 6-DiMeDBT en la fase líquida a  $P = 30$  atm.

Como observa, las curvas generadas para distintos valores de  $\alpha$ , parten del mismo punto, que es la concentración inicial del compuesto azufrado (4, 6-DiMeDBT) en la mezcla reactiva y que de acuerdo con la tabla 4-1 es,  $x_{4,6\text{-DiMeDBT}}^0 = 0.0005$ . Se observa que a partir de valores de  $\alpha$  mayores a 5, la concentración del azufrado muestra un mínimo para después incrementarse con la temperatura. Por ejemplo para  $\alpha = 50$ , la concentración mínima que se alcanza en la fase líquida es  $x_{4,6\text{-DiMeDBT}} = 1.994 \times 10^{-5}$  a una temperatura de 702.97 K, lo que representa una disminución del compuesto azufrado de un 96% con respecto a la composición inicial. Para  $\alpha = 90$ , la concentración mínima que se alcanza en la fase líquida es  $x_{4,6\text{-DiMeDBT}} = 1.03 \times 10^{-6}$  a una temperatura de 703.076 K, lo que representa una disminución del 99.794 % con respecto a la composición inicial del 4, 6-DiMeDBT, sin embargo después de esta temperatura comienza a aumentar debido a que ya no existe hidrógeno en la fase líquida lo que se observa entre 703-704K de la figura 4.22.

Con respecto a la composición del  $\text{H}_2\text{S}$  el comportamiento es similar al exhibido en la ruta de hidrogenólisis. Tal como lo indica la figura 4.21, existe un valor máximo de concentración para cada valor de  $\alpha$  que alcanza el  $\text{H}_2\text{S}$  en la fase líquida. Para  $\alpha = 50$ , la concentración máxima que alcanza el  $\text{H}_2\text{S}$  en la fase líquida es de  $3.5979 \times 10^{-4}$  a una temperatura de 701.486 K, para posteriormente disminuir con el incremento de la temperatura. Sin embargo a ésta temperatura la

concentración del azufrado en la fase líquida es de  $8.157 \times 10^{-5}$  (figura 20) y disminuye con el incremento de la temperatura hasta 702.97 K. El hecho de que la concentración del azufrado en la fase líquida continúe disminuyendo a partir de que la composición del  $H_2S$  ha alcanzado su valor máximo debido a la reacción química, es por que todavía existe hidrógeno disponible en la fase líquida para que la reacción proceda, como se observa en la figura 4.22.

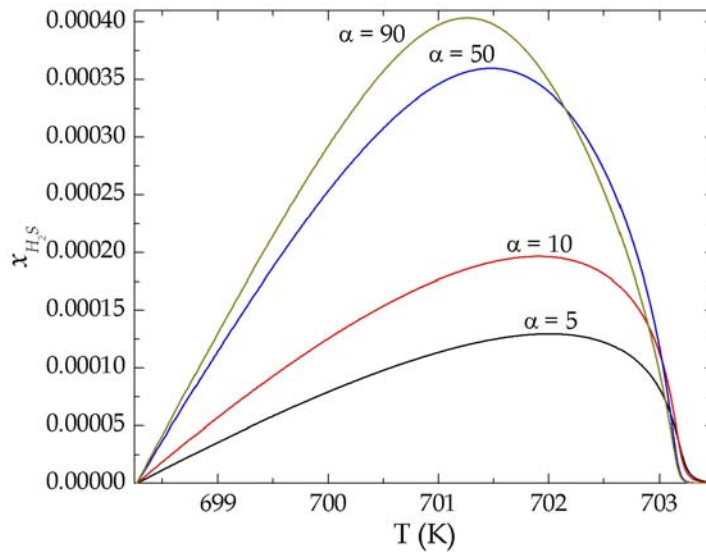


Figura4.21 Composición del  $H_2S$  en la fase líquida a  $P = 30$  atm.

Ahora si se comparan las figuras 4.21 y 4.23 se observa que la composición del  $H_2S$  en la fase líquida siempre es menor independientemente del valor de  $\alpha$  a la composición en la fase vapor lo que implica como se ha mencionado anteriormente, que la mayor parte del  $H_2S$  formado debido a la reacción química es retirado de la fase líquida por el incremento de la temperatura después de haber alcanzado su valor de concentración máxima.

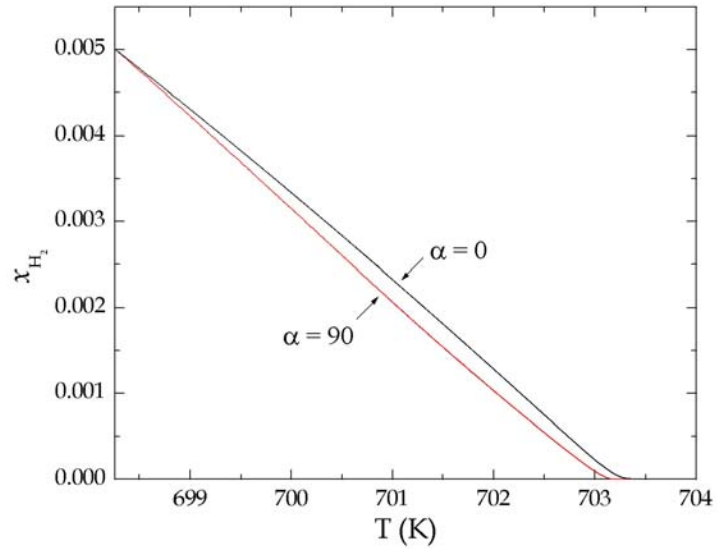


Figura 4.22 Composición del H<sub>2</sub> en la fase líquida a P = 30 atm.

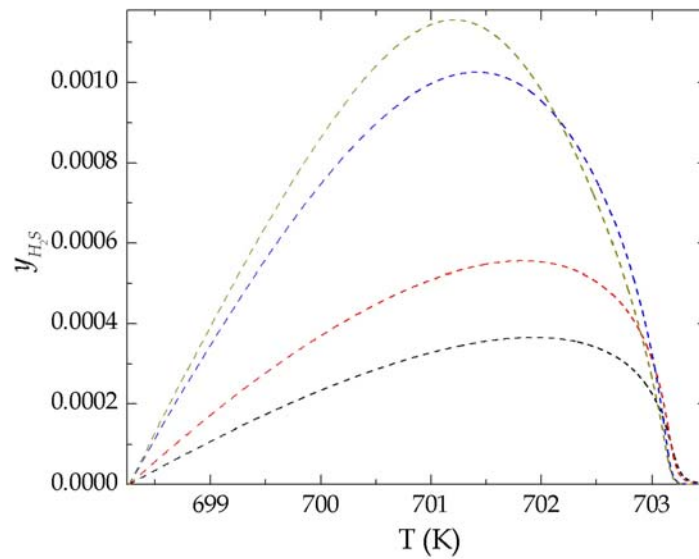


Figura 4.23 Composición del H<sub>2</sub>S en la fase vapor a P = 30 atm.

### 4.1.4 HDS del 4, 6-DiMeDBT

El siguiente sistema reactivo a considerar es la reacción de hidrodesulfuración del 4, 6-DiMeDBT. El esquema de reacción ha sido descrito en el capítulo 2 (sección 2.1). En este caso se supone que en la fase líquida se llevan a cabo tanto la reacción de hidrogenólisis como la reacción de hidrogenación del 4, 6-DiMeDBT. De nuevo se considera la unidad de destilación simple mostrada en la figura 4.1, la cual se carga con una cantidad de catalizador específico para llevar a cabo estas reacciones. Las concentraciones iniciales se dan en la tabla 4-1. Se realizaron simulaciones a 10, 15, 20, 25 y 30 atmósferas de presión. Las figuras 4.24, 4.25, 4.26 y 4.27 muestran el comportamiento del sistema para  $\alpha = 5, 50, 250$  y  $1500$ , respectivamente a 10 atmósferas de presión. Con base en el análisis que se hizo en la sección 4.1.1., a esta presión de operación no se identificaron puntos críticos. Para  $\alpha = 5$ , se observa en la figura 4.24 que después de 610.78 K se establece un equilibrio de fases líquido-vapor prácticamente entre el 4, 6-DiMeDBT y el disolvente, ya que las composiciones del 3, 3'-DiMeDBT y 3-MeCHT son muy pequeñas en la fase líquida, es decir después de la zona reactiva el comportamiento del sistema queda determinado principalmente por el equilibrio de fases 4, 6-DiMeDBT/tetralina.

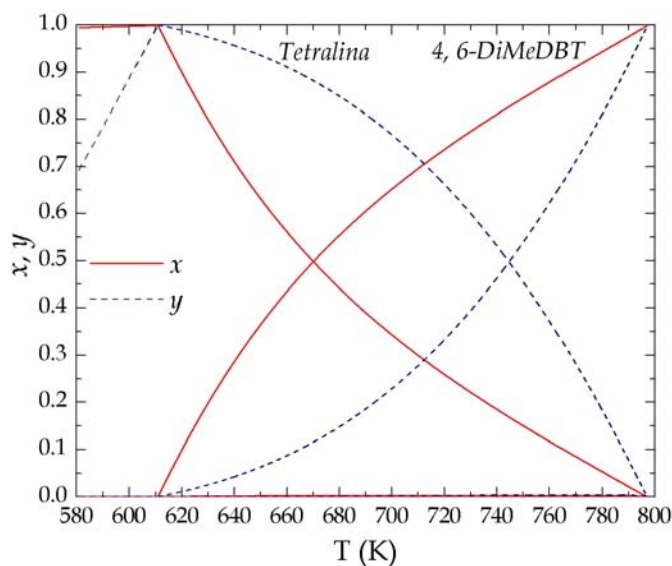


Figura 4.24 Comportamiento del sistema reactivo a  $P = 10$  atm y  $\alpha = 5$ .



Cuando  $\alpha = 50$  (figura 4.25) comienza a ser notoria una modificación del equilibrio de fases después de 610.78 K debido a las composiciones del 3, 3'-DiMeDBT y 3-MeCHT que comienzan a ser significativas. No hay que perder de vista que después de 610.78 K se lleva a cabo una separación simple, ya que después de esta temperatura los compuestos más volátiles, en este caso el hidrógeno y el H<sub>2</sub>S se han vaporizado por completo de la fase líquida.

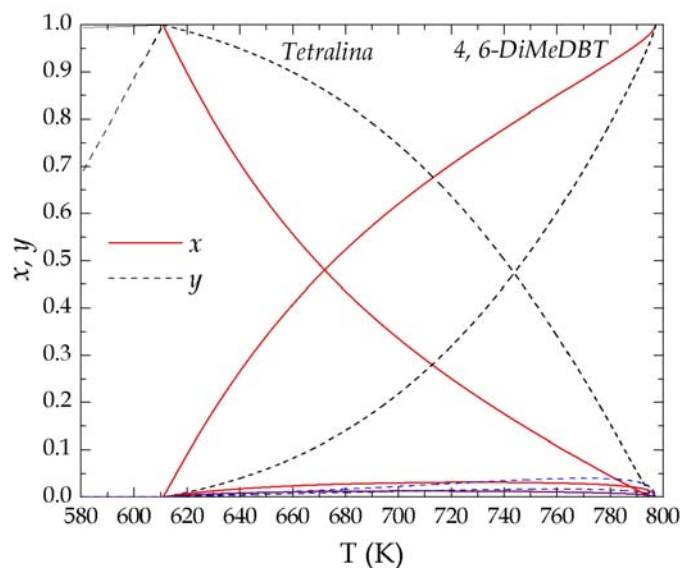


Figura 4.25 Comportamiento del sistema reactivo a  $P = 10$  atm y  $\alpha = 50$ .

La figura 4.26 exhibe el comportamiento del sistema cuando  $\alpha = 500$ . Después de 610.78 K se establece un equilibrio líquido-vapor entre 4, 6-DiMeDBT/3, 3'-DiMeDBT/3-MeCHT/disolvente. Después de 610.78 K tanto la composición del 3, 3'-DiMeBPH como la del 3-MeCHT son mayores en la fase líquida. Sin embargo, a partir de 710 K la composición del 3-MeCHT en la fase vapor es mayor que en la fase líquida, y después de 730 K la composición del 3, 3'-DiMeBPH es mayor en la fase vapor que en la fase líquida. Por lo tanto, después de 710 K la vaporización de estos compuestos es favorecida por el incremento de la temperatura. Por otra parte la concentración del 3, 3'-DiMeBPH siempre es mayor que la concentración del 3-MeCHT en ambas fases.

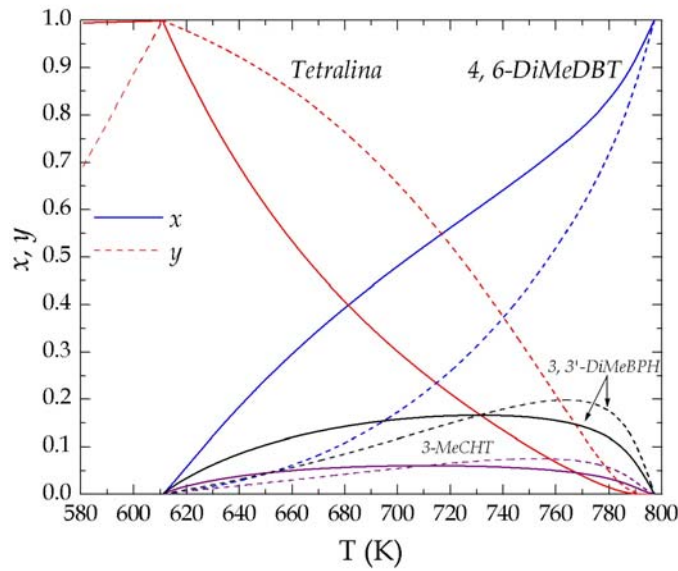


Figura 4.26 Comportamiento del sistema reactivo a  $P = 10$  atm y  $\alpha = 500$ .

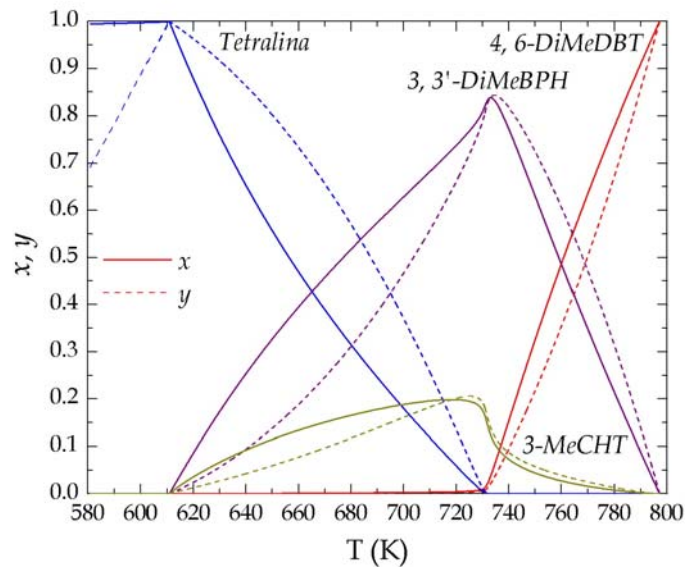


Figura 4.27 Comportamiento del sistema reactivo a  $P = 10$  atm y  $\alpha = 1500$ .

Cuando  $\alpha = 1500$ , se modifica sustancialmente el equilibrio líquido-vapor que se establece después de 610.78 K. Como se observa en la figura 4.27, después de la zona reactiva la composición del azufrado es prácticamente cero en la fase líquida hasta 730 K, en donde comienza a concentrarse. También se observa que las composiciones de 3, 3'-DiMeBPH y 3-MeCHT son mayores en la fase líquida alcanzando un valor máximo aproximadamente en 0.8 y

0.2 respectivamente. Después de 730 K el incremento de temperatura favorece la vaporización del 3, 3'-DiMeBPH y 3-MeCHT de la fase líquida, ya que la composición de estas especies comienza a disminuir. Después de 730 K el comportamiento del sistema queda determinado por el equilibrio líquido-vapor que se establece entre 4, 6-DiMeDBT/3, 3'-DiMeBPH/3-MeCHT, ya que después de esta temperatura la concentración del disolvente es cero. Sin embargo, para poder observar lo que está pasando en la zona reactiva, es conveniente mostrar esta región de temperatura, es decir de 580.8-610.78 K, ya que después de esta temperatura solo se establece un equilibrio de fases líquido vapor, es decir un proceso de destilación simple sin reacción química. Así que solo se analizará la zona reactiva para 15, 20, 25 y 30 atmósferas. La figura 4.28 muestra la composición del 4, 6-DiMeDBT en la fase líquida para distintos valores de  $\alpha$ . Se observa que todas las trayectorias generadas parten de un mismo punto, que es la concentración inicial del compuesto azufrado (4, 6-DiMeDBT) en la mezcla reactiva y que de acuerdo con la tabla 4-1 es,  $x_{4, 6\text{-DiMeDBT}}^0 = 0.0005$ . Se observa que a partir de valores de  $\alpha$  mayores a 10, la concentración del azufrado muestra un mínimo en la fase líquida para después incrementarse con la temperatura.

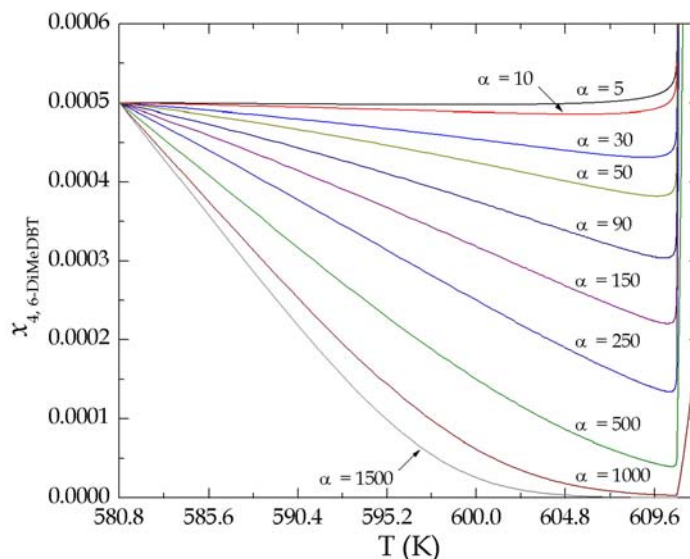


Figura 4.28 Composición del 4, 6-DiMeDBT en la fase líquida a P = 10 atm.

Por ejemplo, para  $\alpha = 1000$  se observa que la concentración mínima que alcanza el 4, 6-DiMeDBT en la fase líquida es de  $2.98 \times 10^{-6}$  a una temperatura de 610.63 K para después incrementarse con la temperatura. Con respecto a la concentración de H<sub>2</sub>S en la fase líquida, en la figura 4.29 se observa que para  $\alpha = 1000$  la temperatura a la que alcanza la máxima

concentración del  $\text{H}_2\text{S}$  en la fase líquida es de  $601.77 \text{ K}$ . Sin embargo a esta temperatura la concentración del azufrado en la fase líquida es  $4.14 \times 10^{-5}$  (figura 4.28). El hecho de que la concentración del azufrado continué disminuyendo hasta  $2.98 \times 10^{-6}$ , es que a  $601.77 \text{ K}$  el hidrógeno presente en la fase líquida es suficiente para que la reacción química proceda (figura 4.30).

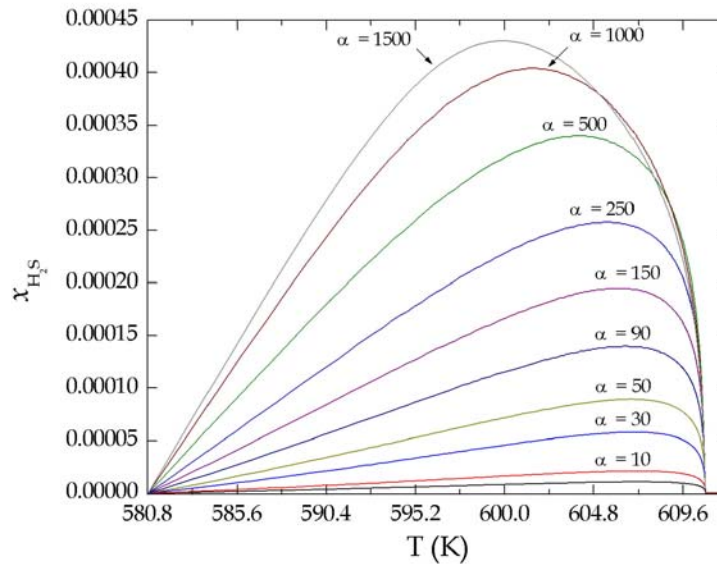


Figura 4.29 Composición del  $\text{H}_2\text{S}$  en la fase líquida a  $P = 10 \text{ atm}$ .

Después de  $610.63 \text{ K}$  la concentración de azufrado en la fase líquida comienza a incrementarse debido a que el hidrógeno y el  $\text{H}_2\text{S}$  se han vaporizado por completo de la fase líquida como lo muestran las figuras 4.29 y 4.30, respectivamente. Así que a partir de  $610.63 \text{ K}$  en adelante solo se establece un equilibrio de fases líquido-vapor entre 4, 6-DiMeDBT/3, 3'-DiMeBPH/3-MeCHT/disolvente como se puede constatar en las figuras 4.24, 4.25, 4.26 y 4.27.

Ahora, si se comparan las figuras 4.29 y 4.31 se puede observar que la composición del  $\text{H}_2\text{S}$  en la fase líquida, independientemente del valor de  $\alpha$ , siempre es menor que en la fase vapor. Esto implica que la mayor parte del  $\text{H}_2\text{S}$  es retirado de la fase reactiva por efecto del incremento de la temperatura.

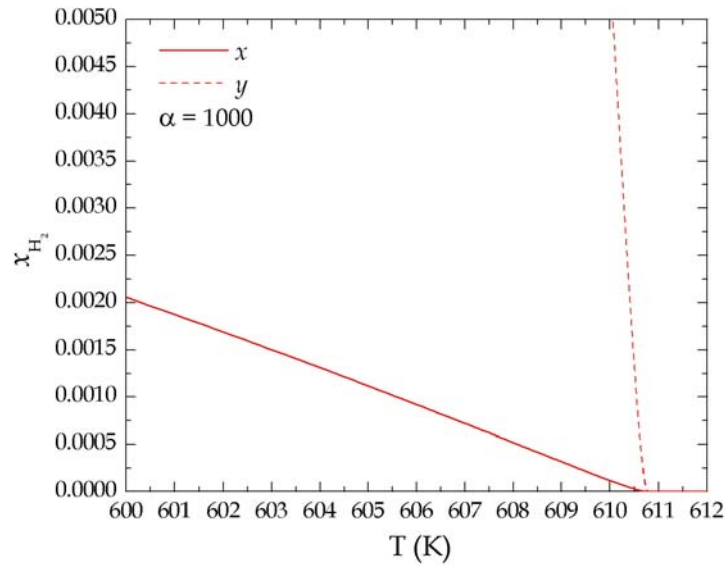


Figura 4.30 Composición del H<sub>2</sub> en las fases líquida y vapor a P = 10 atm.

Este comportamiento se hace más evidente a 601.77 K, ya que a partir de esta temperatura, por un lado la concentración de H<sub>2</sub>S comienza a disminuir en la fase líquida (figura 4.29) y por otro, la reacción química procede por el hecho de que la concentración del azufrado continúa disminuyendo en la fase líquida hasta alcanzar un valor mínimo (figura 4.28) y además porque todavía existe hidrógeno en la fase líquida (figura 4.30).

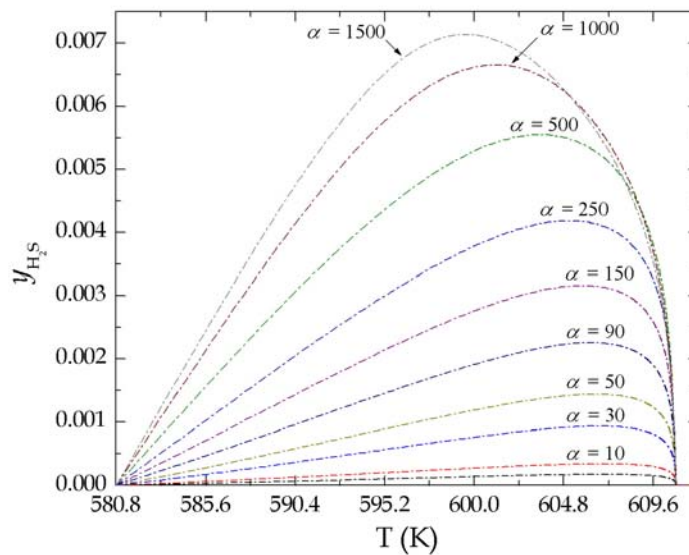


Figura 4.31 Composición del H<sub>2</sub>S en la fase vapor a P = 10 atm

Se puede observar un comportamiento análogo cuando la presión de operación es de 15 atmósferas, tal como lo muestra la figura 4.32 para la concentración del 4, 6-DiMeDBT en la fase líquida. Sin embargo se observa que el intervalo de temperatura de la zona reactiva se modifica, siendo ahora de 625.91-642.0 K. Para  $\alpha = 1000$  y después de 642.0 K (zona de separación) se establece un equilibrio liquido-vapor entre 3, 3'-DiMeDBT/3-MeCHT/disolvente, debido a que después de esta temperatura tanto el 4, 6-DiMeDBT como el hidrógeno y el H<sub>2</sub>S han sido eliminados por completo de la fase líquida.

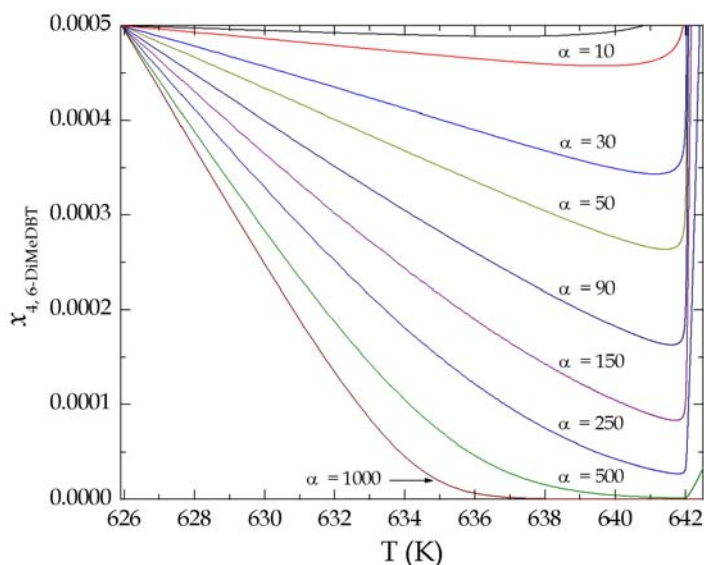


Figura 4.32 Composición del 4, 6-DiMeDBT en la fase líquida a P = 15 atm.

Cuando la presión es de 20 atmósferas, la zona reactiva se modifica, como se observa en la figura 4.33, quedando en el intervalo de 655.79-666.11 K. A partir de 666.11 K y  $\alpha = 500$  se establece un equilibrio liquido-vapor entre 3, 3'-DiMeDBT/3-MeCHT/disolvente, debido a que después de esta temperatura tanto el 4, 6-DiMeDBT como el hidrógeno y el H<sub>2</sub>S han sido eliminados por completo de la fase líquida. Para valores de  $\alpha$  menores a 500 y de temperatura mayores a 666.11 K se establece un equilibrio liquido-vapor entre el 4, 6-DiMeDBT/3, 3'-DiMeDBT/3-MeCHT/disolvente, recordando siempre que en la zona de separación el hidrógeno y el H<sub>2</sub>S han sido eliminados por completo de la fase líquida, el hidrógeno por efecto de la reacción y el H<sub>2</sub>S por el efecto de la temperatura. A 25 atmósferas de presión no hay excepción, tal como lo muestra la figura 4.34. La zona reactiva se ve modificada quedando en el intervalo de 678.97-686.006 K.

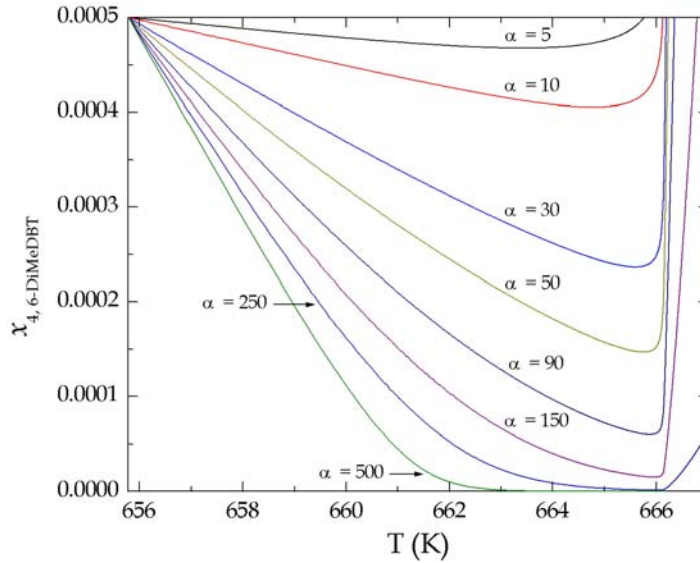


Figura 4.33 Composición del 4, 6-DiMeDBT en la fase líquida a  $P = 20$  atm.

Para valores de  $\alpha$  menores a 250 y temperaturas mayores 686.006 K se establece un equilibrio líquido-vapor entre 4, 6-DiMeDBT/3, 3'-DiMeDBT/3-MeCHT/disolvente y cuando  $\alpha$  es mayor o igual a 250 y para valores de temperatura mayores de 686.006 K el equilibrio líquido-vapor se establece entre 3, 3'-DiMeDBT/3-MeCHT/disolvente, ya que para este valor de  $\alpha$  el azufrado ha sido eliminado en su totalidad de la fase líquida.

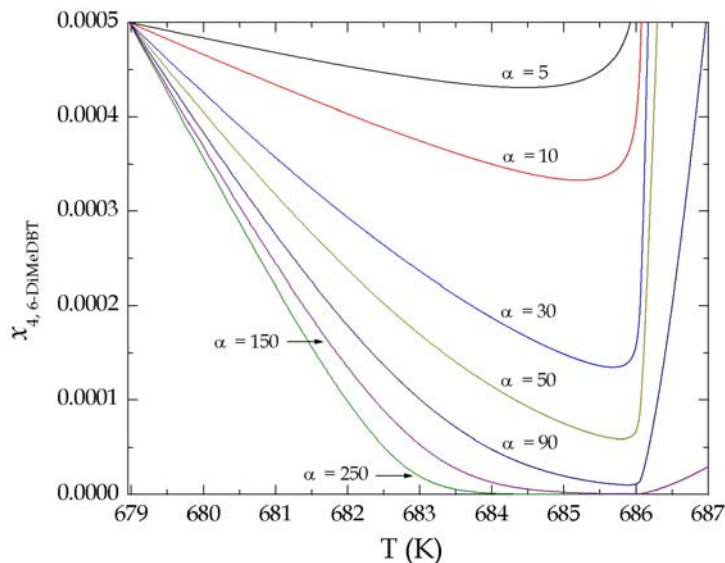


Figura 4.34 Composición del 4, 6-DiMeDBT en la fase líquida a  $P = 25$  atm.

Finalmente la figura 4.35 muestra la composición del compuesto azufrado en la fase líquida a una presión de operación de 30 atmósferas. De nuevo se puede observar que la zona reactiva se ve modificada quedando en el intervalo 698.26-703.111 K. Sin embargo, a esta presión de operación el sistema exhibe un comportamiento un tanto diferente con respecto a las condiciones de presión anteriores. Ya que se identifican puntos críticos después de la zona reactiva.

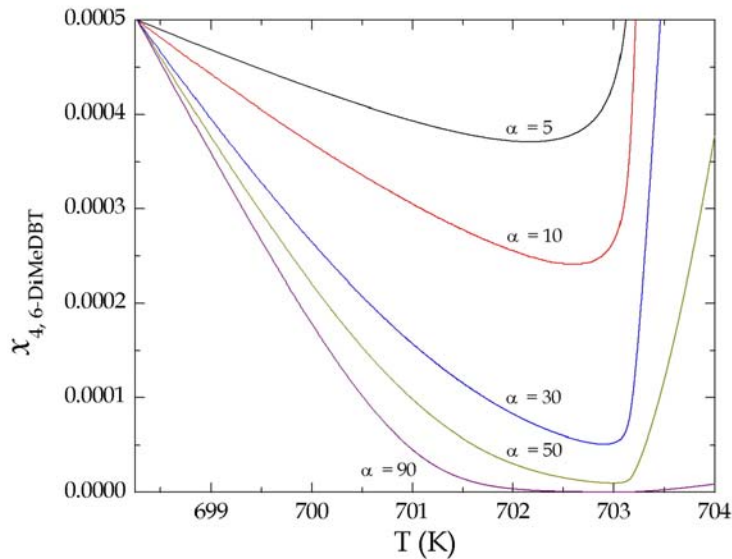


Figura 4.35 Composición del 4, 6-DiMeDBT en la fase líquida a P = 30 atm.

Las figuras 4.36 y 4.37 muestran el comportamiento del sistema después de la zona reactiva para  $\alpha = 5$ . Se observa que el equilibrio líquido-vapor que se establece entre 4, 6-DiMeDBT/3, 3'-DiMeBPH/3-MeCHT/disolvente termina en un punto crítico a 891.37 K y  $x_{4,6\text{-DiMeDBT}} = y_{4,6\text{-DiMeDBT}} = 0.915$ ;  $x_{3,3'\text{-DiMeBPH}} = y_{3,3'\text{-DiMeBPH}} = 0.003$ ;  $x_{3\text{-MeCHT}} = y_{3\text{-MeCHT}} = 0.011$  y  $x_{\text{disolvente}} = y_{\text{disolvente}} = 0.071$ .



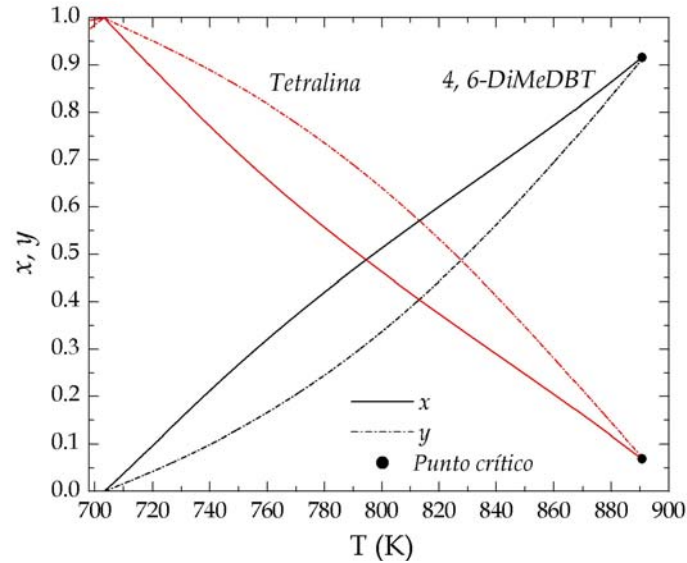


Figura 4.36 Diagrama de fases para el sistema 4, 6-DiMeDBT/tetralina, a 30 atmósferas y  $\alpha = 5$ .

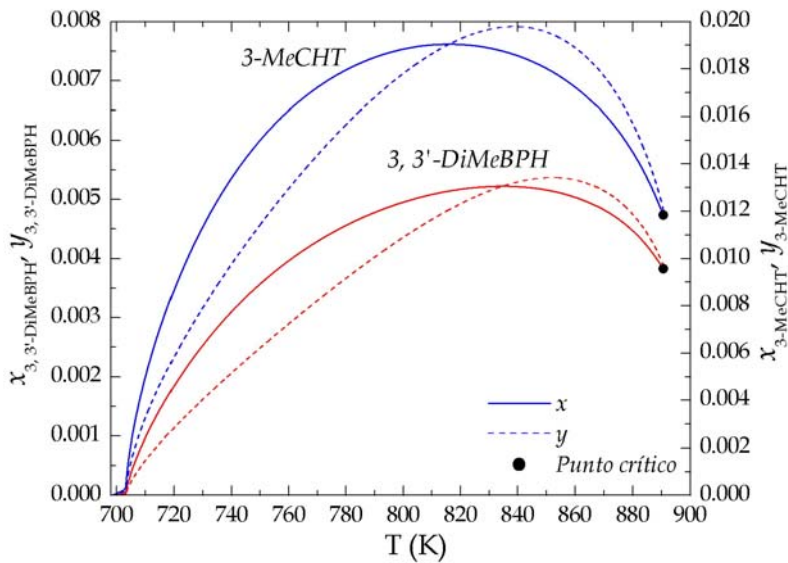


Figura 4.37 Diagrama de fases para el sistema 3, 3'-DiMeBPH/3-MeCHT, a 30 atmósferas y  $\alpha = 5$ .

Las figuras 4.38 y 4.39 muestran el comportamiento del sistema después de la zona reactiva para  $\alpha = 30$ . La zona de separación termina en el punto crítico de la mezcla a 879.61 K y  $x_{4,6\text{-DiMeDBT}} = y_{4,6\text{-DiMeDBT}} = 0.782$ ;  $x_{3,3'\text{-DiMeBPH}} = y_{3,3'\text{-DiMeBPH}} = 0.033$ ;  $x_{3\text{-MeCHT}} = y_{3\text{-MeCHT}} = 0.092$  y  $x_{\text{disolvente}} = y_{\text{disolvente}} = 0.093$ .

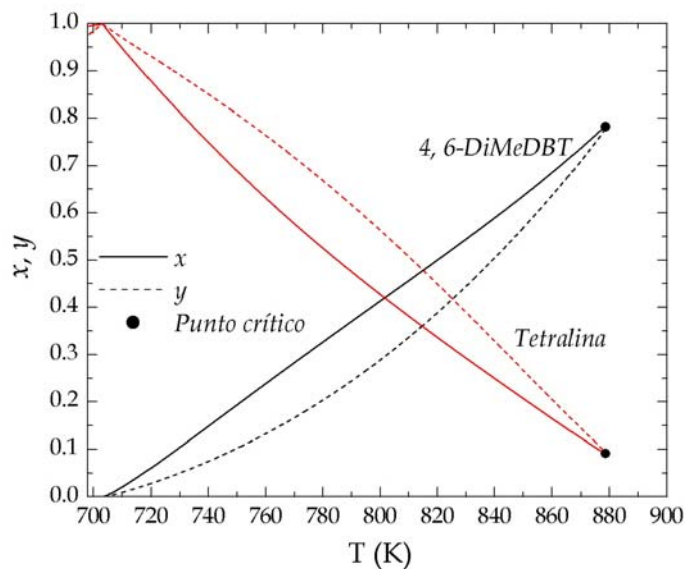


Figura 4.38 Diagrama de fases para el sistema 4, 6-DiMeDBT/disolvente, a  $P = 30$  atm y  $\alpha = 30$ .

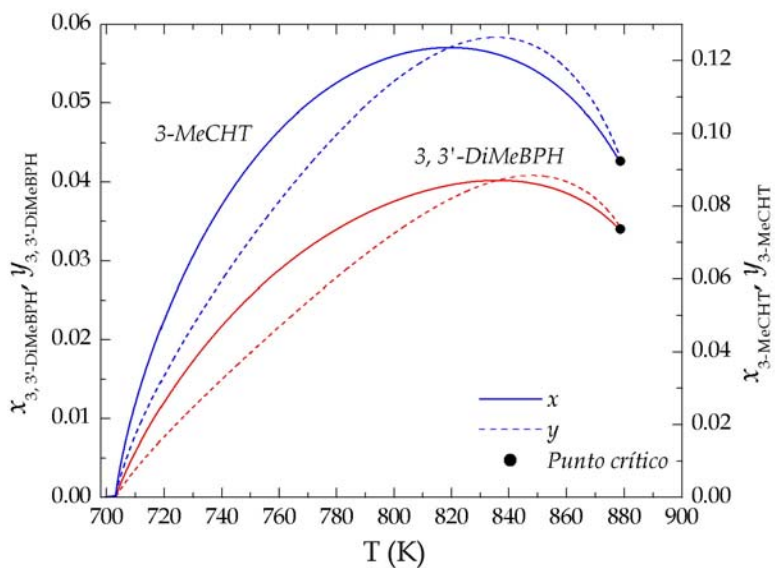


Figura 4.39 Diagrama de fases para el sistema 3, 3'-DiMeBPH/3-MeCHT, a  $P = 30$  atm y  $\alpha = 30$ .

Finalmente, las figuras 4.40 a) y 4.40 b), muestran el comportamiento del sistema cuando  $\alpha = 90$ , en donde el punto crítico de la mezcla se localiza a  $776.17$  K y  $x_{4,6\text{-DiMeDBT}} = y_{4,6\text{-DiMeDBT}} = 0.008$ ;  $x_{3,3'\text{-DiMeBPH}} = y_{3,3'\text{-DiMeBPH}} = 0.137$ ;  $x_{3\text{-MeCHT}} = y_{3\text{-MeCHT}} = 0.398$  y  $x_{\text{disolvente}} = y_{\text{disolvente}} = 0.457$ .

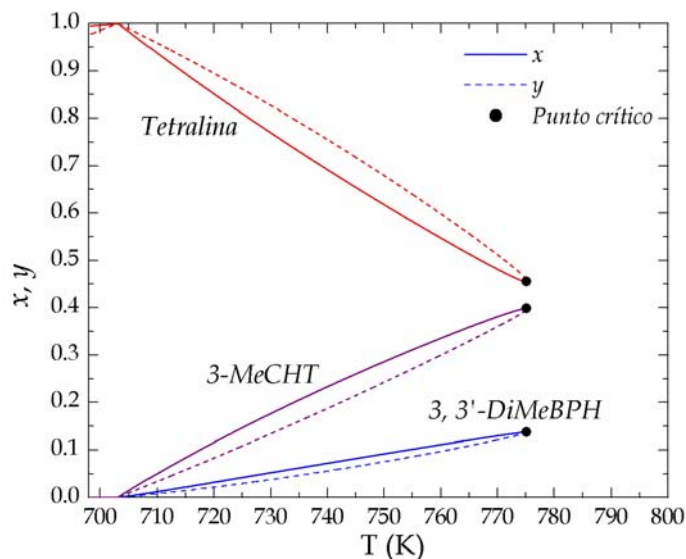


Figura 4.40 a) Diagrama de fases para el sistema 4, 6-DiMeDBT /3, 3'-DiMeBPH/3-MeCHT/disolvente, a  $P = 30$  atm y  $\alpha = 90$ .

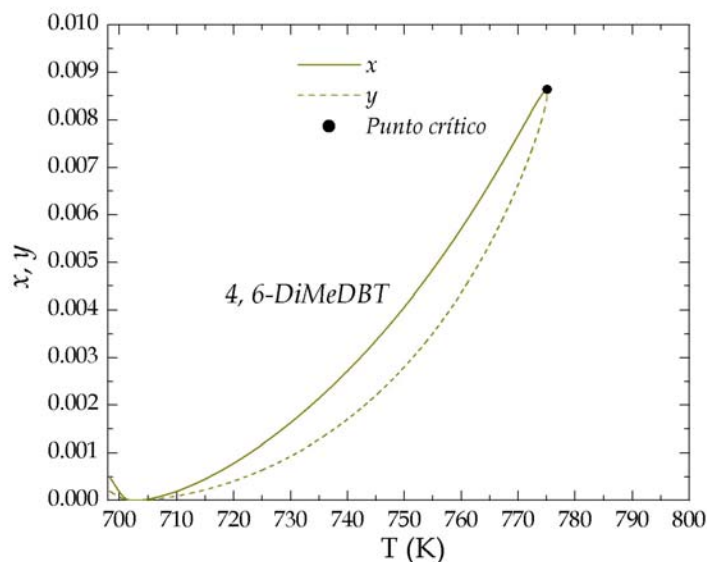


Figura 4.40 b) Diagrama de fases para el sistema 4, 6-DiMeDBT /3, 3'-DiMeBPH/3-MeCHT/disolvente, a  $P = 30$  atm y  $\alpha = 90$ .

Hasta aquí, siguiendo la metodología propuesta en el capítulo 3, se han identificado puntos críticos para las reacciones de hidrogenólisis, hidrogenación e hidrodesulfuración del 4, 6-DiMeDBT a 30 atmósferas de presión. En términos de una separación simple no es conveniente llevar el sistema hasta su punto crítico, debido a que la separación no tendría lugar ya que en el punto crítico las fases que coexisten llegan a formar una sola fase que se conoce con el nombre

de *fase fluida*. En este sentido la presión de operación juega un papel importante en las transiciones críticas que se encuentran en estos sistemas. Por ejemplo, para una presión de 30 atmósferas y un valor de  $\alpha = 90$  se identifica un punto crítico para la reacción de hidrodesulfuración (hidrogenólisis e hidrogenación) del 4, 6-DiMeDBT a 776.174 K y  $x_{4, 6\text{-DiMeDBT}} = y_{4, 6\text{-DiMeDBT}} = 0.008$ ;  $x_{3, 3'\text{-DiMeBPH}} = y_{3, 3'\text{-DiMeBPH}} = 0.137$ ;  $x_{3\text{-MeCHT}} = y_{3\text{-MeCHT}} = 0.398$  y  $x_{\text{disolvente}} = y_{\text{disolvente}} = 0.457$ . Sin embargo, si se reduce la presión de operación a 25 atmósferas, se observa en la figura 4.41 que para este valor de temperatura (776.174 K), la concentración en la fase líquida es  $x_{4, 6\text{-DiMeDBT}} = 0.2208$ ;  $x_{3, 3'\text{-DiMeBPH}} = 0.13444$ ;  $x_{3\text{-MeCHT}} = 0.29185$  y  $x_{\text{disolvente}} = 0.35291$ . En la zona reactiva que comienza en 678.97 y termina en 686.006 K la concentración de 4, 6-DiMeDBT en la fase líquida es de  $x_{4, 6\text{-DiMeDBT}} = 1.021 \times 10^{-5}$  que representa una disminución del 97.958 % con respecto a la concentración inicial de 4, 6-DiMeDBT. En este sentido, convendría llevar a cabo el proceso a 25 atmósferas de presión.

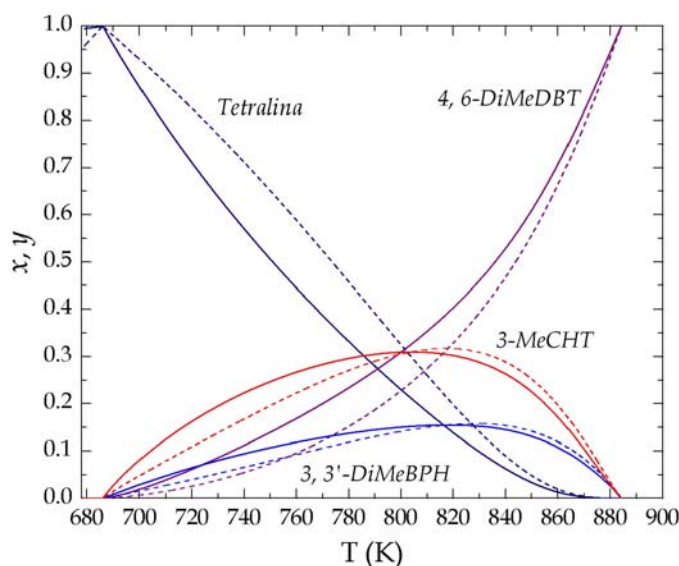


Figura 4.41 Diagrama de fases para el sistema 4, 6-DiMeDBT / 3, 3'-DiMeBPH / 3-MeCHT / disolvente, a  $P = 25$  atm y  $\alpha = 90$ .

Por otra parte el equilibrio líquido-vapor que se establece después de la zona reactiva a 25 atmósferas, procede hasta una temperatura de 884.101 K en donde la mezcla es rica en el compuesto más pesado, en este caso, que el 4, 6-DiMeDBT tal como lo exhibe la figura 4.41. Es de vital importancia tener presente el conocimiento de las propiedades críticas del sistema reactivo para llevar a cabo diseños confiables de procesos de reacción-separación.

#### 4.1.5 Visualización del sistema reactivo empleando el concepto de elemento

Los diagramas de fases anteriores, muestran el efecto de la presión sobre el comportamiento de las fases para las reacciones de hidrogenólisis, hidrogenación e hidrosulfuración del 4, 6-DiMeDBT. Un concepto ampliamente utilizado para la representación de sistemas reactivos es el concepto de *elemento* propuesto por Pérez Cisneros *et al.* (1997) y que se ha descrito con detalle en el capítulo 2. Una de las ventajas que proporciona la representación del sistema reactivo en términos de *elementos* es que se consigue una reducción del espacio de composición debido a que esta aproximación emplea *elementos* químicos en vez de los componentes. Los *elementos* químicos son átomos y/o partes de moléculas que permanecen invariantes durante la reacción química. Las moléculas o compuesto originales se forman de las diferentes combinaciones de estos *elementos*.

Empleando el concepto de *elemento*, se procede al análisis de la reacción de hidrogenólisis del 4, 6-DiMeDBT. La figura 41 exhibe el comportamiento del sistema en términos de los *elementos* que fueron previamente definidos en el capítulo 2 y que corresponden con  $A = C_{14}H_{12}$ , que representa la parte orgánica de la molécula del compuesto azufrado;  $B = S$ , que representa el átomo de azufre y  $C = H_2$ , que representa la molécula de hidrógeno. Los *elementos* se ubican en los vértices del diagrama triangular tal como se muestra en la figura 41.4. Las combinaciones de los *elementos* dan lugar a las moléculas originales que definen el sistema reactivo, en este caso la combinación de los *elementos*  $A$  y  $B$  forma  $AB = 4, 6\text{-DiMeDBT}$  que se ubica sobre la arista  $A-B$ , con coordenadas (0.5, 0.5, 0.0); la combinación de los *elementos*  $B$  y  $C$  origina  $BC = H_2S$  que se localiza sobre la arista  $B-C$ , y que tiene por coordenadas (0.0, 0.5, 0.5) y finalmente la combinación de los *elementos*  $A$  y  $C$  origina  $AC = 3, 3'\text{-DiMeBPH}$  que se localiza sobre la arista  $A-C$ , con coordenadas (0.5, 0.0, 0.5).

Como se observa en la figura 4.42 todas las trayectorias parten de un mismo punto, que representa la concentración inicial de la mezcla reactiva y que en términos de *elementos* es  $(W^*_{A0}, W^*_{B0}, W^*_{C0}) = (0.02703, 0.02703, 0.94594)$ . La línea sólida representa el proceso de destilación simple ( $\alpha = 0$ ) y termina en un punto muy cerca del nodo  $AB$  que corresponde al 4, 6-DiMeDBT puro. Este punto tiene por coordenadas  $(W^*_A, W^*_B, W^*_C) = (0.5, 0.5, 0.0)$  y está representado por

el símbolo ▲. La naturaleza de este punto corresponde al punto crítico para el sistema binario 4, 6-DiMeDBT/disolvente que se ilustra en la figura 4.4 y que corresponde a una composición en fracción mol de  $x_{4, 6\text{-DiMeDBT}} = y_{4, 6\text{-DiMeDBT}} = 0.934$ ,  $x_{\text{disolvente}} = y_{\text{disolvente}} = 0.066$ .

De acuerdo con la naturaleza del proceso, este comportamiento es de esperarse ya que la mezcla inicial es destilada sin llevarse a cabo reacción química. El hecho de que la curva residual no-reactiva termine muy cerca del nodo **AB** significa que el hidrógeno se encuentra completamente en la fase vapor, ya que de acuerdo con la figura 4.4, la primera región de temperatura (698.26-703.11 K) corresponde a un equilibrio líquido-vapor entre el hidrógeno y el disolvente. A partir de 703.111 K se establece un equilibrio líquido-vapor entre el 4, 6-DiMeDBT/disolvente de tal forma que el líquido residual es rico en el componente más pesado presente en la mezcla inicial, en este caso el 4, 6-DiMeDBT (compuesto con la temperatura de ebullición más alta). Sin embargo, como se muestra en la figura 4.4 en la zona de alta temperatura 800-900 K se da una transición crítica de tal forma que la mezcla alcanza su punto crítico.

Las líneas punteadas en la figura 4.42 describen el comportamiento de la fase líquida en la zona reactiva para diferentes valores de  $\alpha$ . De acuerdo con los diagramas de fases  $T$ - $xy$  existen condiciones de temperatura en donde la concentración del hidrógeno disponible en la fase líquida no es suficiente para que la reacción química proceda (figura 4.11). Estos puntos son representados por el símbolo ● para los diferentes valores de  $\alpha$  que se muestran en la figura 4.42. Las líneas continuas que parten de estos puntos y que tienden al nodo **AB** reflejan el equilibrio líquido-vapor que se establece después de la zona reactiva en ausencia de hidrógeno y que es caracterizado por un proceso de destilación simple. Las líneas **AB-AC** y **AB-BC** se denominan fronteras reactivas y delimitan lo que se conoce como zona reactiva, ya que cualquier punto fuera de esta zona representa una combinación de *elementos A, B y C* que no corresponde con ningún compuesto involucrado en la reacción de hidrogenólisis. Los puntos críticos identificados para este sistema reactivo son representados por el símbolo ▲. Como se observa en la figura 4.42 los puntos críticos caen sobre la línea **AB-AC** lo que indica que son esencialmente binarios en términos de *elementos*. Por lo tanto, la tendencia de las curvas obtenidas para los diferentes valores  $\alpha$  (líneas punteadas) conduce o termina en puntos estables sobre el límite de estabilidad y que se conocen como estados críticos. Otro aspecto importante sobre la tendencia de las curvas

obtenidas es que a medida que se incrementa el valor de  $\alpha$  se dirigen a puntos críticos de mezclas ricas en 3, 3'-DiMeBPH que corresponde al nodo AC.

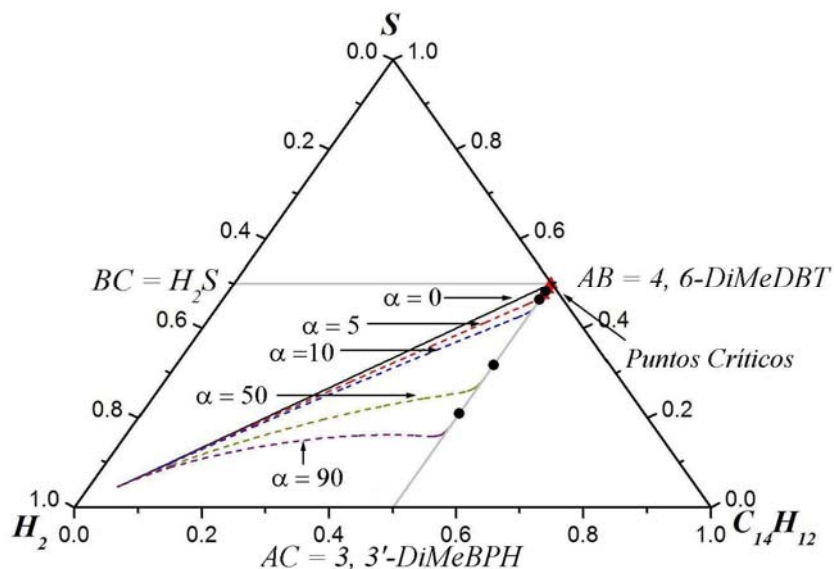


Figura 4.42 Hidrogenólisis del 4, 6-DiMeDBT a 30 atmósferas de presión.

Por otra parte, la figura 4.43 muestra las curvas representativas para la reacción individual de hidrogenación del 4, 6-DiMeDBT a 30 atmósferas de presión. De igual manera los símbolos ▲ representan los puntos críticos identificados para este sistema y los símbolos ● representan las condiciones de temperatura donde la reacción química ha finalizado. Por otra parte se observa una modificación de la zona reactiva. Una primera observación de estos diagramas reactivos de fases indica la modificación de la zona reactiva en virtud de que los diferentes productos orgánicos de las reacciones individuales conducen a diferentes combinaciones de *elementos*, y su localización en el diagrama reactivo de fases se efectúa de la manera descrita en el ejemplo 2-3 del capítulo 2. Por otra parte, se observa que para los mismos valores de  $\alpha$  empleados en la reacción de hidrogenólisis, las curvas describen una trayectoria claramente dirigida hacia el punto que representa  $AC_4$  que corresponde al 3-MeCHT. Estrictamente hablando, para  $\alpha = 90$ , este punto se localiza muy cerca del nodo  $AC_4$  y que corresponde al punto crítico binario de una mezcla de 3-MeCHT/disolvente, lo que se corrobora mediante la figura 4.18. La figura 4.44 muestra el efecto simultáneo de las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación a 30 atmósferas de presión, en donde se puede comprobar que la actividad de la ruta de hidrogenación es mayor a la ruta de hidrogenólisis.

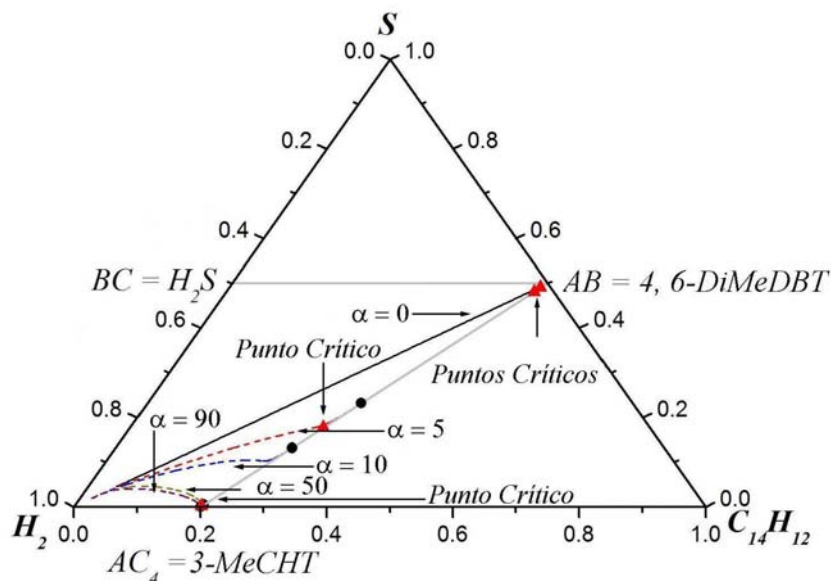


Figura 4.43 Hidrogenación del 4, 6-DiMeDBT a 30 atmósferas de presión.

Esto se puede traducir como una sustancial modificación de la zona reactiva en el diagrama reactivo de fases en donde la frontera reactiva se transforma en la línea  $AC_4-AB$  en el presente sistema.

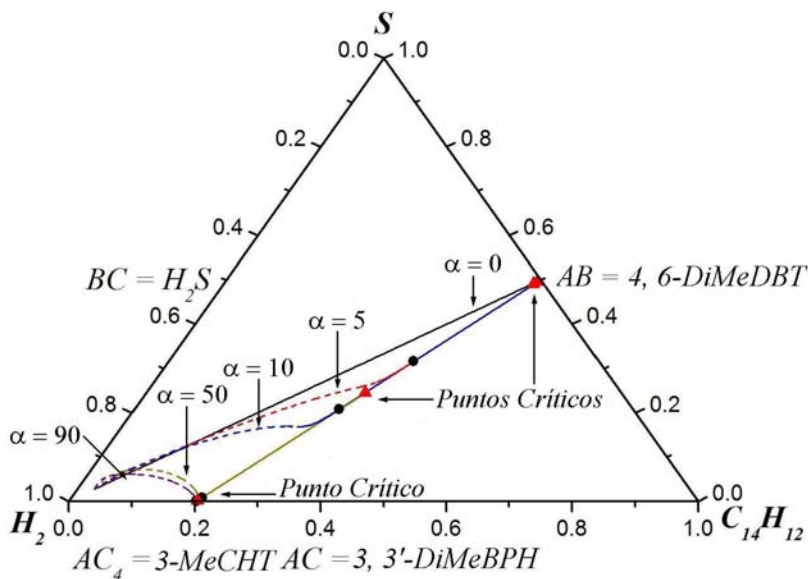


Figura 4.44 HDS del 4, 6-DiMeDBT a 30 atmósferas de presión.

Adicionalmente se puede observar que para valores del parámetro  $\alpha$  de 5, 10 y 50 los puntos críticos del sistema reactivo se presentan en la zona de separación no reactiva. Sin embargo para



el caso de  $\alpha = 90$ , el punto crítico se encuentra localizado en condiciones de temperatura muy cercanas a las de la parte final de la zona reactiva. Sin embargo, como se había indicado anteriormente, este tipo de diagramas solo dan una descripción cualitativa de los procesos simultáneos de reacción separación y no refleja el efecto de la temperatura en las zonas de separación y reacción.

Por ultimo en la tabla 4-3 se muestra los puntos críticos calculados para la HDS (hidrogenólisis e hidrogenación) del 4, 6-DiMeDBT con base en la metodología propuesta en el capítulo 3.

**Tabla 4-3** Puntos críticos para la HDS del 4, 6-DiMeDBT

$\alpha$	$T_c(\text{K})$	$P_c(\text{atm})$	$T_f(\text{K})$	$Z_{4, 6\text{-DiMeDBT}}$	$Z_{3, 3'\text{-DiMeBPH}}$	$Z_{3\text{-MeCHT}}$	$Z_{\text{solvente}}$
0	892.953	30.045	892.234	0.934	-	-	0.066
5	891.376	30.052	890.596	0.915	0.003	0.011	0.071
10	889.940	30.049	889.355	0.898	0.007	0.022	0.073
30	879.616	30.097	878.560	0.782	0.033	0.092	0.093
50	843.175	30.210	841.187	0.428	0.104	0.279	0.189
90	776.174	30.086	775.118	0.008	0.137	0.398	0.457

# Capítulo 5

## *Conclusiones y trabajo futuro*

En este trabajo se desarrolló una metodología para estimar las propiedades críticas de sistemas reactivos. Esta metodología se basa en el cálculo del equilibrio de fases líquido-vapor con reacción química a través del concepto de mapas de curvas residuales y el empleo de la metodología desarrollada por Heidemann y Khalil (1980) para el cálculo de puntos críticos en sistemas multicomponente. Los sistemas reactivos bajo estudio fueron las reacciones de hidrogenólisis, hidrogenación e hidrodesulfuración del 4, 6-DiMeDBT. A través de la conceptualización de una mezcla modelo formada por 4, 6-DiMeDBT, hidrógeno y un disolvente apropiado se llevó a cabo la simulación correspondiente para cada sistema reactivo.

Inicialmente la simulación no consideró la reacción química en la fase líquida y se llevó a diferentes presiones de operación. Esto permitió establecer regiones de temperatura de acuerdo a la presión de operación, en donde es factible llevar a cabo la reacción química debido a la disponibilidad de hidrógeno en la fase líquida. A 30 atmósferas de presión se identificó un punto crítico para el sistema binario 4, 6-DiMeDBT/disolvente. Esto, en principio impone ciertas restricciones con respecto a la presión de operación. Con respecto a las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación, la simulación se llevó a cabo solo a 30 atmósferas de presión y también se identificaron puntos críticos.

Por medio del análisis de los diagramas de fases  $T$ - $xy$ , se establecen límites para la temperatura y el parámetro  $\alpha$ . Para la ruta de hidrogenólisis, se observó que para valores de  $\alpha$  menores a 1000 y temperaturas mayores a 703 K, se establece un equilibrio líquido-vapor entre 4, 6-DiMeDBT/3, 3'-DiMeBPH/disolvente que termina en un punto crítico; para  $\alpha = 1000$  y temperaturas mayores a 703 K se establece un equilibrio líquido-vapor entre 3, 3'-DiMeBPH/disolvente que termina en un punto crítico. Para la reacción de hidrogenación con valores de  $\alpha$  menores y/o iguales a 90 y temperaturas mayores a 703 K se establece un equilibrio líquido-vapor entre 4, 6-DiMeDBT/3-MeCHT/disolvente y termina en un punto crítico. Para temperaturas menores a 703 K, tienen

lugar los procesos de reacción separación simultáneamente, debido a la presencia de hidrógeno en la fase líquida.

Con respecto a la reacción de hidrodesulfuración del 4, 6-DiMeDBT, se llevaron a cabo simulaciones a 10, 15, 20, 25 y 30 atmósferas de presión. Se identificaron puntos críticos para una presión de 30 atmósferas. También se establecieron límites con respecto a la temperatura y  $\alpha$ . Para 10 atmósferas se observó que para valores de  $\alpha$  menores a 1500 y temperaturas mayores a 610 K se establece un equilibrio líquido-vapor entre 4, 6-DiMeDBT/3, 3'-DiMeBPH/3-MeCHT/disolvente. Para una presión de 15 atmósferas se observó que para valores de  $\alpha$  menores a 1000 y temperaturas mayores a 642 K, de nuevo se establece un equilibrio líquido-vapor entre 4, 6-DiMeDBT/3, 3'-DiMeBPH/3-MeCHT/disolvente. Sin embargo para 30 atmósferas de presión y valores de  $\alpha$  menores a 90 y temperaturas mayores a 703 K se establece un equilibrio de fases entre 4, 6-DiMeDBT/3, 3'-DiMeBPH/3-MeCHT/disolvente que termina en un punto crítico. Para valores de temperatura entre 698 y 703 K tienen lugar los procesos de reacción y separación de manera simultánea, debido a la presencia de hidrógeno en la fase líquida. Por otra parte, a través de los diagramas triangulares se evidencia mayor actividad de la reacción de hidrogenación que de hidrogenólisis a 30 atmósferas. Estos diagramas muestran de una forma general el efecto de  $\alpha$  sobre el comportamiento del sistema en la zona reactiva. Sin embargo es más conveniente emplear los diagramas  $T$ - $xy$  para una visualización más clara de lo que está ocurriendo en la zona reactiva.

Por lo tanto un aspecto importante que se desprende del análisis de los resultados de simulación obtenidos es el hecho de que la presión de operación no debe ser mayor a 30 atmósferas, ya que a esta presión, en la zona de separación se da una transición crítica del sistema. En este sentido es interesante observar como las propiedades críticas se ven modificadas por el efecto de la reacción química para cada sistema reactivo, como lo mencionan Wang *et al.* (2003) y Touping *et al.* (2004). Esto se observa a través del parámetro  $\alpha$ , que cuantifica el efecto de la reacción y contempla indirectamente la cantidad de catalizador. Por otra parte se definieron regiones o zonas de temperatura para cada presión de operación en donde de acuerdo con el valor de  $\alpha$  es factible lograr un consumo total del 4, 6-DiMeDBT de la fase líquida, inclusive a 30 atmósferas de presión en donde ocurre una transición crítica.

Como trabajo futuro, se considera lo siguiente:

Con respecto a la disponibilidad de propiedades termodinámicas de los diferentes compuestos presentes en este sistema reactivo, es necesaria su determinación experimental para imprimir un grado de confiabilidad más estricto a los resultados que se obtengan de simulación. Por otra parte, no hay que descartar los métodos de contribución de grupos que son de gran ayuda para los casos donde no se cuenta con información experimental.

Validar la información obtenida de la simulación a través de resultados experimentales y aplicar la metodología propuesta con otros sistemas reactivos en la medida de lo posible.

Por otra parte, el desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de combustibles cada vez más limpios ha venido tomando auge desde la década pasada, debido a la preocupación mundial por el acelerado deterioro de la calidad del medio ambiente. Esto ha obligado a que los países más industrializados contemplen la necesidad de establecer regulaciones mucho más estrictas con respecto al contenido de azufre en el diesel. Como se mencionó en la parte introductoria uno de los principales aspectos de este trabajo, es demostrar que a través de procesos híbridos, como lo es la destilación con reacción química es factible reducir el contenido de azufre en el diesel. En este sentido, se espera que este trabajo marque la pauta sobre una línea de investigación encaminada hacia la obtención de combustibles cada vez más limpios y menos nocivos al medio ambiente.

# Apéndice A

## *Método de Heidemann et al. (1980)*

El método de Heidemann y Khalil (1980) es un método directo para el cálculo de puntos críticos en mezclas multicomponente (Stockfleth *et al.*, 1998). La teoría clásica de Gibbs de puntos críticos conduce a dos ecuaciones *no lineales* en las variables intensivas en la fase crítica. Este trabajo tendrá como herramienta el método desarrollado por Heidemann y Khalil (1980) para evaluar las funciones que aparecen en estas ecuaciones *no lineales*.

Con base en el desarrollo anteriormente descrito en el capítulo 3 y siendo congruente con éste; partiendo de la transformada de Legendre de la ecuación fundamental de energía:

$$\underline{U} = \underline{U}(\underline{S}, \underline{V}, N_1, \dots, N_{NC}) \quad \text{A1}$$

que reemplaza la entropía por la temperatura y que es la energía libre de Helmholtz.

$$\underline{A} = \underline{A}(T, \underline{V}, N_1, \dots, N_{NC}) \quad \text{A2}$$

Considere una fase  $\beta$  constituida por  $n$  componentes y a condiciones:

$$(T_0^\beta, \underline{V}_0^\beta, N_{1,0}^\beta, N_{2,0}^\beta, \dots, N_{NC,0}^\beta) \quad \text{A3}$$

La fase  $\beta$  será estable si para toda variación isotérmica que conduce al nuevo estado:

$$(T_0^\beta, \underline{V}^\beta, N_1^\beta, N_2^\beta, \dots, N_{NC}^\beta) \quad \text{A4}$$

La energía libre de Helmholtz  $\underline{A}$  del sistema se encuentra en un mínimo global, es decir:

$$\left[ \underline{A} - \underline{A}_0 + P_0 (\underline{V}^\beta - \underline{V}_0^\beta) - \sum_{i=1}^{NC} \mu_{i,0} (N_i^\beta - N_{i,0}^\beta) \right]_{T_0} > 0 \quad \text{A5}$$

En donde la presión  $P_0$  y el potencial químico  $\mu_{i,0}$  se evalúan a las condiciones del estado inicial y  $\underline{A} - \underline{A}_0$  es la diferencia en la energía libre de Helmholtz entre los dos estados. Una segunda condición debe ser satisfecha para toda variación no-isotérmica; esto es:

$$\left[ \underline{A} - \underline{A}_0 + \underline{S}_0 (T^{\beta} - T_0^{\beta}) \right]_{\underline{V}_0^{\beta}, N_{j,0}} > 0 \quad \text{A6}$$

Por otra parte considerando que toda variación en el volumen y el número de moles de la forma:

$$\begin{aligned} \Delta \underline{V} &= k \underline{V}_0 \\ \Delta N_i &= k N_{i,0} \quad i = 1, 2, \dots, NC \end{aligned} \quad \text{A7}$$

no puede ser calificada como una perturbación del sistema, si se parte de la base de que bajo este tipo de variación tanto la densidad como el potencial químico y la presión permanecen constantes. Para eliminar esta posibilidad, se establece:

$$\Delta \underline{V} = 0 \quad \text{A8}$$

La ec. (A5) se reduce a:

$$\left[ \underline{A} - \underline{A}_0 - \sum_{i=1}^{NC} \mu_{i,0} (N_i^{\beta} - N_{i,0}^{\beta}) \right]_{T_0, \underline{V}_0} > 0 \quad \text{A9}$$

Partiendo de la base dilucidada en el capítulo 3, del criterio de estabilidad y de punto crítico, se procede a desarrollar la energía libre de Helmholtz en series de Taylor (tal como se hizo para las ecs. (3.4.3) y (3.4.11)) alrededor del punto de prueba:

$$\left[ \underline{A} - \underline{A}_0 - \sum_{i=1}^{NC} \mu_{i,0} \Delta N_i^{\beta} \right]_{T_0, \underline{V}_0} = \frac{1}{2!} \sum_{j=1}^{NC} \sum_{i=1}^{NC} \underline{A}_{N_i N_j} \Delta N_i \Delta N_j$$

$$+\frac{1}{3!}\sum_{i=1}^{NC}\sum_{j=1}^{NC}\sum_{k=1}^{NC}\underline{A}_{N_iN_jN_k}\Delta N_i\Delta N_j\Delta N_k+\mathbf{0}(\Delta N^4) \quad \text{A10}$$

En donde:

$$\underline{A}_{N_iN_j}=\frac{\partial^2\underline{A}}{\partial N_i\partial N_j}$$

$$\underline{A}_{N_iN_jN_k}=\frac{\partial^3\underline{A}}{\partial N_i\partial N_j\partial N_k}$$

La estabilidad del punto de prueba depende de que esta expresión sea positiva para cualquier valor de  $\Delta N_i$ . En el límite de estabilidad se requiera que la ec. (A10) se igual a cero en su forma cuadrática, para esto, se puede expresar como la matriz de términos:

$$q_{i,j}=\left(\frac{\partial^2\underline{A}}{\partial N_j\partial N_i}\right) \quad \text{A11}$$

cuyo determinante de esta matriz debe ser cero:

$$Q=Det(\mathbf{Q})=0 \quad \text{A12}$$

ó en forma equivalente, debe existir un vector, tal que:

$$\Delta\mathbf{N}=(\Delta N_1,\Delta N_2,\dots,\Delta N_{NC})^T \quad \text{A13}$$

satisfaga la ecuación:

$$\mathbf{Q}\cdot\Delta\mathbf{N}=0 \quad \text{A14}$$



Si el vector que se calcule satisface las ec. (A12) y (A14) se garantizará que el punto en cuestión esta sobre el límite de estabilidad, de otra manera no, esto quiere decir que el vector (multiplicado por un factor de escala) es único en el límite de estabilidad.

Para evaluar los puntos críticos, se debe tomar en cuenta la ec. (3.5.1.3), entonces para el caso de la energía libre de Helmholtz, el punto crítico se localiza en donde se satisface la siguiente igualdad:

$$\sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NC} \underline{A}_{N_i N_j N_k} \Delta N_i \Delta N_j \Delta N_k = 0 \quad \text{A15}$$

Para todos los  $\Delta N_i$  que satisfagan la ec. (A10).

Los elementos de las formas cuadrática y cúbica en la ec. (A10) se calculan a través del uso de las siguientes relaciones termodinámicas:

$$\left( \frac{\partial^2 \underline{A}}{\partial N_j \partial N_i} \right) = RT \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial N_j} \right)$$

$$\left( \frac{\partial^3 \underline{A}}{\partial N_k \partial N_j \partial N_i} \right) = RT \left( \frac{\partial^2 \ln f_i}{\partial N_k \partial N_j} \right)$$

El empleo de estas relaciones reducirá el esfuerzo de cómputo lo mismo que las siguientes:

$$\left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial N_j} \right) = \left( \frac{\partial \ln f_j}{\partial N_i} \right)$$

$$\left( \frac{\partial^2 \ln f_i}{\partial N_k \partial N_j} \right) = \left( \frac{\partial^2 \ln f_j}{\partial N_k \partial N_i} \right) = \left( \frac{\partial^2 \ln f_k}{\partial N_j \partial N_i} \right)$$

Por lo tanto, los estados de un sistema que satisfacen las ec. (A14) y (A15) se llaman *estados críticos*. El procedimiento de cálculo de puntos críticos líquido-vapor en sistemas multicomponente, consiste en encontrar el par temperatura-volumen en el límite de estabilidad; que satisfaga las ec. (A12), (A14) y (A15). Inicializando el cálculo con una temperatura lo suficientemente alta e iterando para un volumen dado hasta satisfacer las ec. (A12) y (A14), lo que permite generar un vector  $\Delta\mathbf{N}$  que se encuentra en el límite de estabilidad. Con este vector se resuelve la forma cúbica ec. (A15) iterando ahora con el volumen, cuyo valor inicial se sugiere sea cercano al volumen crítico de Redlich-Kwong para un componente puro. A continuación se describe el algoritmo para el cálculo de puntos críticos en mezclas multicomponente propuesto por Heidemann y Khalil (1980) que se ilustra en la figura **A.1**. Sin embargo, para una descripción más detallada del algoritmo numérico y de la evaluación de las formas cuadrática y cúbica ver Orellana y Granados (1985).

**A.1 Algoritmo para el cálculo de puntos críticos en mezclas multicomponente de acuerdo al método de Heidemann y Khalil (1980).**

1. Dados  $k_{ij}$ ,  $T_{ci}$ ,  $P_{ci}$ ,  $\omega_i$ ,  $x_i$   $i = 1, 2, \dots, NC.$
2. Estime valores iniciales para el volumen y temperatura críticos de la mezcla de acuerdo con:

$$T = 1.5 \sum_{i=1}^n x_i T_{ci}$$

$$V = 4b; \quad b = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij}$$

3. Evalúe el determinante de la matriz  $Q$  (ec. A12)

Si  $Det(Q) = 0$  pase al paso 4

Varie la temperatura con un esquema apropiado de iteración (Newton Rapson) y regrese al paso 3

4. Calcule y normalice el vector  $\Delta N$  (ec. A14)
5. Evalúe la ec. A15

Si  $\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n A_{N_i N_j N_k} \Delta N_i \Delta N_j \Delta N_k = 0$  pase al paso 6

Varie el volumen con un esquema apropiado de iteración (Newton Rapson) y regrese al paso 3

6. Imprima resultados  $T_C$ ,  $V_C$  y  $P_C(T_C, V_C)$  de la mezcla.

La  $P_C$  se obtiene haciendo uso de una ecuación de estado cúbica, en este caso la EOS de Peng-Robinson.

# *Lista de Referencias*

- [1] Asselineau, L., Bogdanic, G., and J. Vidal, "A Versatile Algorithm for Calculating Vapor-Liquid Equilibria," *Fluid Phase Equilibria* **3**(4), 273 (1979).
- [2] Barbosa, D., and M. F. Doherty, "A New Set of Composition Variables for the Representation of Reactive-Phase Diagrams," *Proc. R. Soc. Lond. A*, **413**, 459 (1987).
- [3] Barbosa, D., and M. F. Doherty, "The Influence of Equilibrium Chemical Reactions on Vapor-Liquid Phase Diagrams," *Chemical Engineering Science*, **43**, 529, (1988).
- [4] Barbosa, D., and M. F. Doherty, "The Influence of Equilibrium Chemical Reactions on Vapor-Liquid Phase Diagrams," *Chemical Engineering Science*, **43**, 529, (1988).
- [5] Barbosa, D., and M. F. Doherty, "The Simple Distillation of Homogeneous Reactive Mixtures," *Chemical Engineering Science*, **43**, 541, (1988).
- [6] Beegle, B. L., M. Model, and R. C. Reid, "Legendre Transforms and Their Application in Thermodynamics," *AIChE J.*, **20**, 1194 (1974).
- [7] Beegle, B. L., M. Modell, and R. C. Reid, "Thermodynamics Stability Criterion for Pure Substances and Mixtures," *AIChE J.*, **20**, 1200 (1974).
- [8] Billingsley, D. S., and S. Lam, "Critical Point Calculation with Nonzero Interaction Parameters," *AIChE J.*, **32**, 1393 (1986).
- [9] Broderick, D. H., and B. C. Gates, "Hydrogenolysis and Hydrogenation of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The Reaction Kinetics," *AIChE J.*, **27**, 663 (1981).
- [10] Burgener, M., "Modelling, Heterogeneously Catalyzed Hydrogenation, Oxidation and Dehydrogenation in Supercritical Carbon Dioxide," PhD Thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich (ETH), Swiss (2005).
- [11] Calvar, N., A. Domínguez, and J. Tojo, "Vapor-Liquid Equilibria for the Quaternary Reactive System Ethyl Acetate + Ethanol + Water + Acetic Acid and Some of the Constituent Binary Systems at 101.3 kPa," *Fluid Phase Equilibria*, **235**, 215 (2005).
- [12] Cheng, H., M. E. Pozo de Fernández, J. A. Zollweg, and W. B. Streett, "Vapor-Liquid Equilibrium in the System Carbon Dioxide + n-Pentane from 252 to 458 K at Pressures to 10 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, **34**, 319 (1989).
- [13] Chueh, P. L., and J. M. Prausnitz, "Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures: Calculation of Critical Temperatures, Volumes, and Pressures of Non-Polar Mixtures," *AIChE J.*, **13**, 1107 (1967).
- [14] Davis, P. C., A. F. Bertuzzi, T. L. Gore, and F. Kurata, "The Phase and Volumetric Behavior of Natural Gases at Low Temperatures and High Pressures," *Petrol. Trans. A. I. M. E.*, **201**, 245 (1954).
- [15] Doherty, M. F. and G. A. Cardarola.; "Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 3. The Sequencing of Columns for Azeotropic and Extractive Distillations," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, 474 (1985).
- [16] Eaton, B. E., *On the Calculation of Critical Points by the Method of Heidemann and Khalil*, NBS Technical Note 1313, U.S. Department of Commerce/National Bureau of Standards, Boulder, CO (1988)
- [17] Elliot J. R., and T. E. Daubert, "Evaluation of an Equation of State Method for Calculating the Critical Properties of Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1686 (1987).
- [18] Etter, D. O., and W. B. Kay, "Critical Properties of Mixtures of Normal Paraffin Hydrocarbons," *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 409 (1961).
- [19] Farag, H., D. D. Whitehurst, K. Sakanishi, and I. Mochida, "Improving Kinetic Analysis of Sequential and Parallel Reactions of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophenes by

- Establishing Reasonable Boundaries for Reaction Rate Constants,” *Catalysis Today*, **50**, 49, (1999).
- [20] Florusse, L. J., C. J. Peters, J. C. Pàmies, L. F. Vega, and H. Meijer, “Solubility of Hydrogen in Heavy *n*-Alkanes: Experiments and SAFT Modeling,” *AIChE J.*, **49**, 3260 (2003).
- [21] Furimsky, E., “Selection of Catalysts and Reactors for Hydroprocessing,” *Applied Catalysis A: General*, **171**, 177 (1998).
- [22] Gibbs, J. W., “On the Equilibrium of Heterogeneous Substances” (October 1876-May 1877), “Collected Works,” Vol. 1, p. 55, Yale Univ. Press, New Haven, Conn. (1928).
- [23] Girgis, M. J., and B. C. Gates, “Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2021 (1991).
- [24] González Villalba, H. E., “Estudio Básico del Uso de la Tecnología de Destilación Reactiva en la Hidrodesulfuración Profunda del Diesel,” MC Tesis, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, D. F., México (2004).
- [25] Groten, W. A., and M. E., *Process for the production of an ultra low sulfur*, Patent No.: 6, 416, 659 B1, (2002).
- [26] Heidemann, R. A., “The Criteria for Thermodynamic Stability,” *AIChE J.*, **21**, 824 (1975).
- [27] Heidemann, R. A., and A. M. Khalil, “Calculation of Critical Points,” *AIChE J.*, **5**, 769 (1980).
- [28] Henderson, N., L. Freitas, and G. M. Platt, “Prediction of Critical Points: A New Methodology Using Global Optimization,” *AIChE J.*, **50**, 1300 (2004).
- [29] Hicks, C. P. and C. L. Young, “The Gas- Liquid Critical Properties of Binary Mixtures,” *Chem. Rev.*, **75**, 119 (1975).
- [30] Hissong, D and W. B. Kay, “The Calculation of the Critical Locus Curve of a Binary Hydrocarbon System,” *AIChE J.*, **16**, 508 (1970).
- [31] Horstmann, S., K. Fischer, and J. Gmehling, “Measurement and Calculation of Critical Points for Binary and Ternary Mixtures,” *AIChE J.*, **48**, 2350 (2002).
- [32] Houalla, M. *et al.*, “Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The Reaction Network,” *AIChE J.*, **24**, 1015 (1978).
- [33] Jobak, K. G., M. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., U. S. A. (1984).
- [34] Joffe, J., and D. Zudkevitch, “Predictions of Critical Properties of Mixtures: Rigorous Procedure for Binary Mixtures,” *Chem. Eng. Progr. Symposium Ser. No. 81*, **63**, 43 (1967).
- [35] Knight, J. R., and M. F. Doherty, “Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 5. Columns with Nonnegligible Heat Effects,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 279 (1986).
- [36] Kolar, P., and K. Kojima, “Prediction of Critical Points in Multicomponent Systems Using the PSRK Group Contribution Equation of State,” *Fluid Phase Equilibria*, **118**, **175** (1996).
- [37] Kreglewski, A., and W. B. Kay, “The Critical Constants of Conformal Mixtures,” *J. Phys. Chem.*, **73**, 3359 (1969).
- [38] Kumar, S. K., and R. C. Reid, “Derivation of the Relationships between Partial Derivatives of Legendre Transforms,” *AIChE J.*, **32**, 1224 (1986).
- [39] Kurata, F., and D. L. Katz, “Critical Properties of Volatile Hydrocarbon Mixtures,” *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **38**, 995 (1942).

- [40] Kyle, B. G., *Chemical and Process Thermodynamics*, 2<sup>nd</sup> ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ (1992).
- [41] Li, C. C., *Can. J. Chem. Eng.*, **709**, 19 (1971).
- [42] Marrero, J., and R. Gani, "Group-Contribution Based Estimation of Pure Component Properties," *Fluid Phase Equilibria*, **183-184**, 183 (2001).
- [43] Michelsen, M. L., "An Efficient General Purpose Method for the Integration of Stiff Ordinary Differential Equations," *AIChE J.*, **3**, 594 (1976).
- [44] Michelsen, M. L., "Calculation of Phase Envelopes and Critical Points for Multicomponent Mixtures," *Fluid Phase Equilibria*, **4**, 1 (1980).
- [45] Michelsen, M. L., and R. A. Heidemann, "Calculation of Critical Points from Cubic Two-Constant Equation of State," *AIChE J.*, **27**, 521 (1981).
- [46] Michelsen, M. L., "The Isothermal Flash Problem I. Stability," *Fluid Phase Equilibria*, **9**, 1 (1982).
- [47] Michelsen, M. L., "Calculation of Critical Points and Phase Boundaries in the Critical Region," *Fluid Phase Equilibria*, **16**, 57 (1984).
- [48] Orellana Henríquez, J., y S. Granados Aguilar., "Cálculo de Puntos Críticos," Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Puebla, Puebla., México (1985).
- [49] Organick, E. I., "Prediction of Critical Temperatures and Critical Pressures of Complex Hydrocarbon Mixtures," *Chem. Eng. Progr. Symposium Ser. No. 6*, **49**, 81 (1953).
- [50] Peng, D. Y. and D. B. Robinson, "A New Two Constant Equation of State," *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **15**, 59 (1976).
- [51] Peng, D. Y. and D. B. Robinson, "A Rigorous Method for Predicting the Critical Properties of Multicomponent Systems from an Equation of State," *AIChE J.*, **23**, 137 (1977).
- [52] Pérez Cisneros, E. S., R. Gani, and M. L. Michelsen, "Reactive Separation Systems I. Computation of Physical and Chemical Equilibrium," *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 527 (1997).
- [53] Pérez Cisneros, E. S., "Modelling, Design and Analysis of Reactive Separation Process," PhD Thesis, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark (1997).
- [54] Pérez-Cisneros, E. S., S. A. Granados-Aguilar, P. Huitzil-Melendez, and T. Viveros-García, "Design of a Reactive Distillation Process for Ultra-Low Sulfur Diesel Production," *Computer Aided Chemical Engineering-10*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, p.517 (2002).
- [55] Pham, H. N., and M. F. Doherty, "Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations—II. Residue Curve Maps," *Chemical Engineering Science*, **45**, 1837 (1990).
- [56] Poling, B. E., J. M. Prausnitz, and J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed, McGraw-Hill, New York (2001).
- [57] Redlich, O., and A. T. Kister, "On the Thermodynamics of Solutions: VII. Critical Properties of Mixtures," *J. Chem. Phys.*, **36**, 2002 (1962).
- [58] Roland, H. H., S. E. Scheppele, G. P. Sturm, Jr., and P. L. Grizzle, "Solubility of Hydrogen in Well-Defined Coal Liquids," *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 183 (1985).
- [59] Sadus, R. J., "Calculating Critical Transitions of Fluid Mixtures: Theory vs. Experiment," *AIChE J.*, **40**, 1376 (1994).
- [60] Sandler, S. I., *Chemical and Engineering Thermodynamics*, 3rd ed., John Wiley and Sons, Inc. (1998).
- [61] Sebastian H. M., H. M. Lin, and K. C. Chao, "Correlation of Solubility of Hydrogen in Hydrocarbon Solvents," *AIChE J.*, **27**, 138 (1981).

- [62] Seider, W. D., and S. Widago, "Multiphase equilibria of reactive systems," *Fluid Phase Equilibria*, **123**, 283 (1996).
- [63] Simnick, J. J., C. C. Lawson, H. M. Lin, and K. C. Chao, "Vapor-Liquid Equilibrium of Hydrogen / Tetralin System at Elevated Temperatures and Pressures," *AIChE J.*, **23**, 469 (1977).
- [64] Smith, J. M., H. C. Van Ness, and M. M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York (1996).
- [65] Song, W., R. S. Huss, M. F. Doherty, and M. F. Malone, "Discovery of a Reactive Azeotrope," *Nature*, **338**, 561 (1997).
- [66] Spear, R., R. L. Robinson, Jr., and K. C. Chao, "Critical States of Mixtures and Equation of State," *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **9**, 2 (1969).
- [67] Spear, R., R. L. Robinson, Jr., and K. C. Chao, "Critical States of Ternary Mixtures and Equation of State," *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **10**, 591 (1971).
- [68] Spencer, C. F., T. E. Daubert, and P. D. Danner, "A Critical Review of Correlations for the Critical Properties of Defined Mixtures," *AIChE J.*, **19**, 522 (1973).
- [69] Stichlmair, J., "Separation of Ternary Mixtures by Rectification," *Int. Chem. Eng.*, **31**, 423 (1991).
- [70] Stockfleth, R., and R. Dohrn, "An Algorithm for Calculating Critical Points in Multicomponent Mixture which Can Be Easily Implemented in Existing Programs to Calculate Phase Equilibria," *Fluid Phase Equilibria*, **145**, 43 (1998).
- [71] Stradi, B. A., J. F. Brennecke, J. P. Kohn, and M. A. Stadtherr, "Reliable Computation of Mixture Critical Points," *AIChE J.*, **47**, 212 (2001).
- [72] Subramaniam, B., and M. A. McHugh, "Reactions in Supercritical Fluids—A Review," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **25**, 1 (1986).
- [73] Taylor, R., and R. Krishna, "Modelling Reactive Distillation," *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 5183 (2000).
- [74] Teja, A. S., K. B. Garg, and R. L. Smith, "A Method for the Calculation of Gas-Liquid Critical Temperatures and Pressures of Multicomponent Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22**, 672 (1983).
- [75] Tester, J. W., and M. Modell, *Thermodynamics and Its Applications*, 3<sup>rd</sup> ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ (1997).
- [76] Touping, H., Z. Qin, G. Wang, X. Hou, and J. Wang, "Critical Properties of the Reacting Mixture in the Esterification of Acetic Acid with Ethanol," *J. Chem. Eng. Data*, **49**, 1809, (2004).
- [77] Ung, S., and M. F. Doherty, "Theory of phase Equilibria in Multireaction Systems," *Chemical Engineering Science*, **50**, 3201 (1995).
- [78] Ung, S., and M. F. Doherty, "Vapor-liquid phase equilibrium in systems with multiple chemical reactions," *Chemical Engineering Science*, **50**, 23 (1995).
- [79] Vanrysselberghe, V., and G. F. Froment, "Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on a CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: Reaction Network," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 3311 (1996).
- [80] Vanrysselberghe, V., R. Le Gall, and G. F. Froment, "Hydrodesulfurization of 4-Methyldibenzothiophene and 4, 6-Dimethyldibenzothiophene on a CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: Reaction Network and Kinetics," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1235 (1998).
- [81] Venimadhavan, G., G. Buzard, M. F. Doherty, and M. F. Malone, "Effect of Kinetics on Residue Curve Maps for Reactive Distillation," *AIChE J.*, **40**, 1814 (1994).



- [82] Viveros García, T., J. A. Ochoa Tapia, R. Lobo Oehmichen, J. A. De los Reyes Heredia, and E. S. Pérez Cisneros, "Conceptual Design of a Reactive Distillation Process for Ultra-Low Sulfur Diesel Production," *Chemical Engineering Journal*, **106**, 119 (2005).
- [83] Wang, G., Z. Qin, J. Liu, Z. Tian, X. Hou, and J. Wang, "Critical Properties of the Reacting Mixture in the Alkylation of Benzene with Propene," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 6531, (2003).
- [84] Whitehurst, D. D. et al., "Assessment of Limitations and Potentials for Improvement in Deep Desulfurization through Detailed Kinetic Analysis of Mechanistic Pathways," *Catalysis Today*, **45**, 299 (1998).
- [85] Wong, D. S. H., H. Orbey, and S. I. Sandler, "Equation of State Mixing Rule for Nonideal Mixtures Using Available Activity Coefficient Model Parameters and That Allows Extrapolation over Large Ranges of Temperature and Pressure," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2033 (1992).
- [86] Xiaoliang, M. et al., "Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Diesel Fuel," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 218 (1994).
- [87] Xiaoliang, M. et al., "Hydrodesulfurization Reactivities of Narrow-Cut Fractions in a Gas Oil," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 748 (1995).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA  
División de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica

## ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES CRÍTICAS DE MEZCLAS REACTIVAS

PRESENTA:

I.Q.I. MERLIN ALVARADO MORALES

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS  
(INGENIERÍA QUÍMICA)

ASESORES:

DR. TOMÁS VIVEROS GARCÍA

DR. EDUARDO SALVADOR PÉREZ CISNEROS

DICIEMBRE 11, 2006