

## PRODUCCIÓN DE TOLUENO

## TABLA DE CONTENIDO

	Página
1. INTRODUCCIÓN	3
2. OBJETIVOS	4
3. INFORMACIÓN GENERAL DEL TOLUENO	
3.1. Producción mundial	5
3.2. Aplicabilidad y utilización del tolueno	5
3.3. Métodos de síntesis	6
3.3.1. Síntesis de tolueno a partir de moléculas pequeñas	6
3.3.2. Aislamiento del tolueno directamente del petróleo	6
3.3.3. A partir de fracciones del petróleo	7
3.3.3.1. Craqueo térmico	7
3.3.3.2. Procesos termocatalíticos (craqueo catalítico)	7
3.3.3.2.1. <b>Hidroformado catalítico</b>	9
3.3.3.2.2. Reformado catalítico	9
3.4. Origen y accesibilidad a la Materia prima	10
3.5. Tipos de reactores utilizados en la producción mundial	12
3.6. Selección y manejo del catalizador	13
3.7. Diagrama de flujo del proceso	17
3.8. Calidad del producto final	17
3.9. Seguridad industrial	17
4. Proceso de producción de tolueno por hidroformado catalítico	22
3.1. Propiedades fisicoquímicas de los componentes	22
3.2. Cinética química	23
3.3. Estudio termodinámico	24

4.4.	Condiciones óptimas del proceso	38
4.5.	Separación del Tolueno	39
5.	DISEÑO DE LOS REACTORES	40
6.	PREDISEÑO MECÁNICO	48
6.1.	Dimensiones del reactor	48
6.2.	Selección del material de construcción	56
6.2.1.	Espesor adecuado de tubos	57
6.2.2.	Causas de deterioro del material	57
7.	EQUIPOS ADICIONALES	59
7.1.	Intercambiadores	59
7.2.	Hornos	63
7.3.	Intercambiador de calor-condensador	67
7.4.	Separación del tolueno por extracción líquido-líquido	69
8.	CONCLUSIONES	73
9.	BIBLIOGRAFÍA.	75
10.	ANEXOS	

## INTRODUCCIÓN

Es de suma importancia que el Ingeniero Químico muestre dominio sobre las áreas del conocimiento relacionadas con el desarrollo de procesos de la industria química, y que se han visto durante la carrera, áreas como termodinámica, cinética química, transferencia de calor, transferencia de masa, matemáticas, Diseño de Reactores y evaluación económica.

Es interesante que el Ingeniero Químico comprenda el papel relevante que en el momento de diseñar la estructura básica de el diseño de un reactor químico y los aparatos que apoyan su funcionamiento, equipos industriales tales como intercambiadores de calor, hornos, torres de extracción, etc.

En el presente trabajo realizamos una revisión bibliográfica de un proceso existente de un producto común en la industria química, **el tolueno**, además de una aproximación al diseño preliminar de los reactores para su síntesis y el análisis del proceso en general, teniendo presente todo lo que este conlleva de una forma global.

## OBJETIVOS

- Aplicar de la forma más real los conocimientos adquiridos en el curso de diseño de reactores y en las asignaturas relacionadas.
- Comprender a través del proyecto la estructura básica de un diseño preliminar para un reactor químico y los aparatos que apoyan su funcionamiento.
- Sintetizar un diagrama de flujo apropiado para un proceso que incluya reacción química.
- Asimilar las técnicas mínimas para elaborar planos y maquetas que permitan al constructor elaborar el aparato de acuerdo a los parámetros de diseño requeridos.

**PROBLEMA:** Elaborar el diseño preliminar de una planta para la producción de una sustancia de interés industrial (tolueno).

### 3. INFORMACIÓN GENERAL

#### 3.1. PRODUCCIÓN MUNDIAL DE TOLUENO:

El tolueno es un hidrocarburo aromático líquido, volátil, poco soluble en agua, pero se mezcla fácilmente con alcohol, éter, cloroformo, acetona, ácido y bisulfuro de carbono.

Se estima que la producción mundial de tolueno oscila entre 6,5 y más de 10 millones de toneladas anuales (para el año de 1998).

En 1998, los principales productores fueron:

Rusia	358.000 t
Canadá	430.000 t
Francia	39.0000 t
Italia	312.000 t
Japón	784.000 t
México	216.000 t
Taiwán	169.000 t
EEUU	2.390.000 t

#### 3.2. UTILIZACIÓN O APLICABILIDAD DEL PRODUCTO:

El tolueno es la materia prima a partir de la cual se obtienen derivados del benceno, caprolactama, sacarina, medicamentos, colorantes, perfumes, TNT, y detergentes. Se adiciona a los combustibles (como antidetonante) y como solvente para pinturas, revestimientos, caucho, resinas, diluyente en lacas nitrocelulósicas y en adhesivos. Es materia prima en la fabricación de fenol (sobre todo en Europa oriental), benceno y cresol (especialmente en Japón) y una serie de otras sustancias.

El tolueno representa materia prima química muy valiosa para muchos procesos de la síntesis petroquímica y orgánica, incluyendo las ramas tan importantes de la industria química como la producción de cauchos sintéticos, de materias plásticas, de fibras sintéticas y de sustancias explosivas, colorantes de anilina. Tiene numerosas aplicaciones en la fabricación de explosivos, sustancias colorantes y productos farmacéuticos.



En general, los aromáticos no solamente son las materias primas químicas más usadas, sino también las más importantes. Constituyen en peso el 31% de todos los plásticos, el 66% de todos los productos de caucho sintético y el 77% de todas las fibras sintéticas.

### **3.3. MÉTODOS DE SÍNTESIS:**

Aún cuando en principio es posible la síntesis de tolueno a partir de moléculas simples alifáticas, hasta ahora ninguno de estos procesos ha encontrado aplicación industrial.

El tolueno se obtiene en la práctica casi exclusivamente de combustibles fósiles, carbón y petróleo. Pero no es económico hacerlo a partir de las pequeñas concentraciones de aromáticos que inicialmente contienen.

Los principales métodos de síntesis del tolueno son:

3.3.1. Síntesis de tolueno a partir de moléculas pequeñas (como acetileno o buteno), es posible pero antieconómica.

3.3.2. Aislamiento de tolueno directamente del carbón o de petróleos parafin-aromáticos (no tiene importancia).

3.3.3. Obtención de tolueno preferida actualmente: los formados por procesos pirolíticos o catalíticos a partir del petróleo con subsiguiente aislamiento. El tolueno se produce por destilación de la fracción de aromáticos (BTX) obtenida en el proceso de reformado catalítico de las naftas de petróleo:

**3.3.3.1 Craqueo térmico:** Las transformaciones térmicas de las fracciones de petróleo representan un proceso químico sumamente complejo. La materia prima consta de un gran número de componentes individuales, y es imposible presagiar o rastrear el destino de cada componente de la materia prima durante la acción de las altas temperaturas. En la práctica, los resultados de uno u otro proceso térmico se aprecian por los rendimientos de los productos requeridos. Sin embargo, el estudio de las transformaciones térmicas de los hidrocarburos individuales permite sacar conclusiones acerca de los tipos de reacciones características para cada clase dada de hidrocarburos.

La producción de tolueno por este método se lleva a cabo por medio de la deshidrogenación de cicloalcanos, que es una reacción que se desarrolla a altas temperaturas y que conduce a la acumulación de los productos de craqueo y de pirólisis de cicloalquenos y arenos. A la reacción le favorece la presión reducida. En el proceso de pirólisis el camino más probable de aromatización profunda de la materia prima es la deshidrogenación de los cicloalcanos hexagonales a la par de la síntesis diénica. Las reacciones de descomposición térmica de los cicloalcanos se desarrollan no por el mecanismo radical en cadena, sino por el molecular. Desde el punto de vista termodinámico y cinético la reacción de descomposición rivaliza con la deshidrogenación. Por esta causa, en los productos de craqueo térmico se puede descubrir, en cantidades comparables, tanto los hidrocarburos no saturados, como los aromáticos. Los parámetros más importantes del proceso son la composición de la materia prima, la temperatura, la presión y la duración de la reacción.

### **3.3.3.2 Procesos termocatalíticos de transformación de las fracciones de petróleo:**

La mayoría de las transformaciones químicas de los hidrocarburos del petróleo que tienen valor práctico se realizan en presencia de catalizadores. Los catalizadores permiten disminuir la energía de activación de las reacciones químicas y, con ello, aumentar considerablemente su velocidad. En rasgos más generales precisamente aquí reside la esencia y la significación de la catálisis. La realización de la reacción en presencia de catalizadores permite también disminuir bruscamente la temperatura del proceso. Esta circunstancia es de especial importancia para las reacciones que se caracterizan por el efecto térmico positivo (polimerización, hidrogenación, deshidrogenación, alquilación, etc.) por cuanto desde el punto de vista termodinámico las altas temperaturas para dichas reacciones resultan desfavorables.

Cualquier catalizador actúa activamente con los reactivos iniciales, sin embargo, su participación en el proceso se ve limitada tan solo por las etapas iniciales de las transformaciones. En las etapas subsiguientes el catalizador se recupera totalmente y puede volver a entrar en interacción con las moléculas de sustancias reaccionantes. Esta circunstancia explica, precisamente, que una cantidad pequeña de catalizador resulta suficiente para obtener cantidades muy grandes de producto final de reacción.



El hecho de que la energía de activación de una reacción química disminuya a costa de la formación de sistemas intermedios con la participación del catalizador es incuestionable. Sin embargo, el carácter de la propia interacción con el catalizador puede ser de lo más variado.

En la actualidad, el craqueo de la materia prima del petróleo en presencia de catalizadores, en forma breve, el craqueo catalítico, presenta uno de los métodos principales para la industria petroquímica. La utilización del catalizador en el proceso de craqueo aporta cambios considerables tanto al mecanismo de las transformaciones operadas en los hidrocarburos, como así mismo a la composición de los productos obtenidos. Las ventajas del craqueo catalítico consisten, en primer término en que como resultado de la aceleración general del proceso se logra rebajar en cierto grado la temperatura del craqueo y desarrollar el proceso a presión baja; en segundo término (y esto es lo principal) la acción selectiva del catalizador acelera las reacciones, como en el proceso de hidroformación con un catalizador molibdénico el cual sólo convierte el metilciclohexano en tolueno.

Los parámetros principales del craqueo catalítico son la temperatura, el tiempo de contacto del vapor de la materia prima con el catalizador determinado por la velocidad volumétrica y la multiplicidad de circulación del catalizador. En el intervalo de temperatura de 440°C a 525°C se encuentra la temperatura del proceso. El proceso de craqueo catalítico se lleva a cabo bajo una pequeña presión excesiva de 0.14 a 0.18 MPa. El tiempo de contacto entre la materia prima y el catalizador se determina por la velocidad volumétrica que representa la relación del consumo de materia prima líquida (en m<sup>3</sup>/hr) al volumen del catalizador (en m<sup>3</sup>) que ocupa la zona de reacción. La velocidad volumétrica  $v_o$  (en hr<sup>-1</sup>) se determina por la fórmula:

$$V_o = v_{mp} / v_{cat}$$

Donde  $v_{mp}$  es el consumo de materia, m<sup>3</sup>/hr, y  $v_{cat}$ , el volumen del catalizador en m<sup>3</sup>.

Para el catalizador en forma de polvo se utiliza la magnitud de velocidad masa de suministro de materia prima (en Kg/(Kg\*hr)) que se determina análogamente a la velocidad volumétrica.

Cuanta más alta es la velocidad volumétrica tanto más bajo es el grado de transformación. El aumento de la velocidad volumétrica puede compensarse por la actividad más alta del catalizador, así como por el crecimiento de la temperatura. La disminución de la velocidad volumétrica, siendo iguales la temperatura y la actividad del catalizador, conduce al aumento del grado de transformación. Los procesos industriales de craqueo catalítico se realizan en el catalizador que se encuentra en

continua circulación. Una gran influencia sobre el proceso la ejerce la relación entre las cantidades de catalizador y de materia prima que se suministran al reactor. Esta magnitud que lleva el nombre de multiplicidad de circulación del catalizador y que se designa con N (en Kg/Kg) viene determinada por la fórmula:

$$N=R/B$$

Donde R es la cantidad de catalizador suministrado al reactor, Kg/hr, y B la cantidad de materia prima suministrada al reactor, Kg/hr.

Entre los procesos de craqueo catalítico para producir tolueno tenemos:

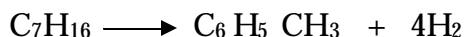
3.3.3.2.1 **Hidroformado catalítico** (proceso elegido para producir tolueno el cual se explicará más adelante).

3.3.3.2.2 **Reformado catalítico** (el más usado): El reformado catalítico sobre el catalizador de platino es uno de los procesos más importantes de las industrias de refinación del petróleo y de petroquímica. Este proceso ocupa el lugar prioritario en la producción de arenos: benceno, **tolueno** y xilenos.

Las bases científicas del proceso de reformado catalítico fueron colocadas en 1911 por Zelinski y su escuela debido al descubrimiento de la reacción de transformación de los cicloalcanos hexagonales en arenos (metilciclohexano en tolueno) sobre los catalizadores de platino y de paladio. En 1936, en tres laboratorios soviéticos, simultáneamente, fue descubierta la reacción de transformación de los alcanos en arenos: Moldavski y Kamusher realizaron esta reacción a la temperatura de 450 a 470°C sobre el óxido de cromo; Karzhev y colaboradores lo hicieron a la temperatura de 500 a 550°C sobre el catalizador de cobre y cromo; Kazanski y Platé, aplicando platino sobre carbón activado a la temperatura de 304 a 310°C. Esta reacción recibió el nombre de deshidrociclización.

En las condiciones de reformado catalítico se presentan las siguientes reacciones:

- ✚ Deshidrogenación de los cicloalcanos hexagonales.
- ✚ Deshidroisomerización de los cicloalcanos pentagonales.
- ✚ Deshidrociclización de los alcanos:



- ✚ Ciclodeshidrogenación de los alquenos.

**Catalizadores:** Actualmente, las instalaciones de reformado catalítico trabajan con la aplicación de catalizadores bifuncionales que combinan las funciones ácida y la de deshidrogenación-hidrogenación. En la industria se emplean catalizadores de platino

o polimetálicos. De soporte para el platino sirve el óxido de aluminio con promotor de flúor o cloro. El platino o el platino en combinación con cadmio y renio es activo en las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación.

### **3.4. ORIGEN Y ACCESIBILIDAD A LA MATERIA PRIMA:**

Se dispone de tres importantes materias primas como fuentes para el aislamiento industrial de tolueno:

1. Productos de la coquización de hulla: El alquitrán de hulla, el agua de coquerías y los gases de coquización de hulla, que son históricamente las fuentes de aromáticos más importantes, cada vez se producen menos. El coque, con casi el 80% en peso, como producto principal de la coquización de hulla va retrocediendo en importancia, no sólo por las mejoras tecnológicas de los altos hornos, sino también por el cambio en el abastecimiento de gas de ciudad y gas natural.

2. Actualmente, en casi todos los países industriales, el petróleo es la base para la rápida y creciente demanda de tolueno. En el proceso de refinación del petróleo se obtienen fracciones ricas en aromáticos.

El petróleo es un mineral combustible líquido difundido en la envoltura sedimentaria de la tierra. Por su composición, el petróleo representa una mezcla compleja de hidrocarburos (alcanos, cicloalcanos, aromáticos) y de compuestos que, además de carbono e hidrógeno, contienen heteroátomos: oxígeno, azufre y nitrógeno.

El petróleo es más ligero que el agua y casi no se disuelve en ésta. La viscosidad del petróleo se determina por su composición, y en todos los casos es mucho más alta que la del agua. El petróleo es un material combustible, su calor de combustión supera al de minerales combustibles sólidos (carbón), constituyendo cerca de 42 MJ/Kg. El nombre de petróleo proviene del latín *petra*, piedra, y *oleum*, aceite.

El origen del petróleo es uno de los problemas más complicados de la ciencia moderna. Una mayoría considerable de geólogos y químicos son partidarios de la teoría del origen orgánico del petróleo, sin embargo, algunos científicos consideran que el petróleo se forma en la tierra por el método abiógeno, a costa de distintas transformaciones químicas de sustancias inorgánicas.

La mayor parte de observaciones y hechos geológicos y geoquímicas acumulados en la ciencia mundial sobre el petróleo para la fecha, incluyendo también la escala de los distintos procesos de formación de los hidrocarburos confirman con mayor razón la hipótesis del origen orgánico del petróleo. La esencia de la teoría orgánica del origen del petróleo consiste en que el petróleo se forma a partir de la sustancia orgánica que

se encuentra en estado disperso en las rocas sedimentarias. Se considera que el principal material orgánico que se acumula en las rocas sedimentarias lo constituyen los residuos muertos de la microflora y microfauna. En lo que se refiere a la cantidad de hidrocarburos de origen orgánico, ésta es extraordinariamente grande y asegura por completo la formación de los yacimientos de petróleo.

La formación del petróleo es un proceso químico sumamente complicado, de muchas etapas y muy largo, y los detalles del mecanismo de este proceso todavía siguen sin aclarar.

En todas las regiones del mundo, la prospección y la exploración de los yacimientos del petróleo han alcanzado grandes éxitos. A ritmos intensos se realiza la prospección de los yacimientos petrolíferos en el mar, y, en primer lugar, en la plataforma continental.

Las reservas mundiales pronosticadas de petróleo según las evaluaciones de una serie de especialistas superan 500 mil millones de toneladas.

Los productos que se obtienen durante la refinación del petróleo, como hidrocarburos aromáticos individuales (**tolueno**) representan valiosa materia prima para la posterior transformación química (síntesis petroquímica). Valiéndose de esta síntesis se obtienen las más diversas materias plásticas, resinas y cauchos sintéticos, detergentes sintéticos, ácidos orgánicos individuales, alcoholes, aldehídos y cetonas.

De las fracciones del petróleo la Bencina reformada de la elaboración de bencina bruta y la bencina de pirólisis de la producción de etileno/propeno son la fuente principal de aromáticos. La bencina reformada se obtiene tanto de los petróleos brutos parafínicos, que contienen más del 50% en forma de alcanos normales y ramificados, como de petróleos brutos nafténicos, en los que predominan los cicloalcanos.

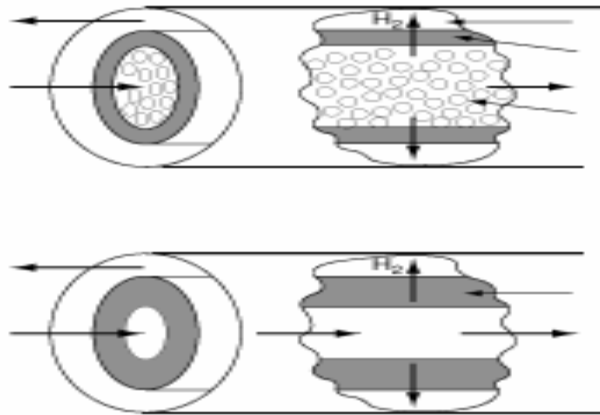
Ambos tipos de petróleos brutos proporcionan por procesos de destilación un producto bruto reformado, del cual se puede separar una fracción rica en aromáticos, que, a causa de su elevado punto de ebullición, son especialmente adecuados para obtener tolueno e isómeros de xileno.

Con los productos de la coquización de la hulla, del reformado y pirolizado de bencinas (**petróleo**), son pues tres las fuentes de materias primas de que se dispone para la producción de **tolueno**.

### **3.5. TIPO DE REACTORES QUE SE UTILIZAN:**

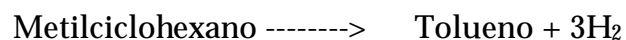
3.5.1. **PBR:** Las instalaciones de Hidroformado catalítico con catalizador de Molibdeno se pueden dividir en 4 tipos:

- Con reactores PBR de acción periódica y con capa estacionaria de catalizador en tabletas.
- Con reactores y regenerador de acción continua y con capa densa de catalizador esférico circulante:

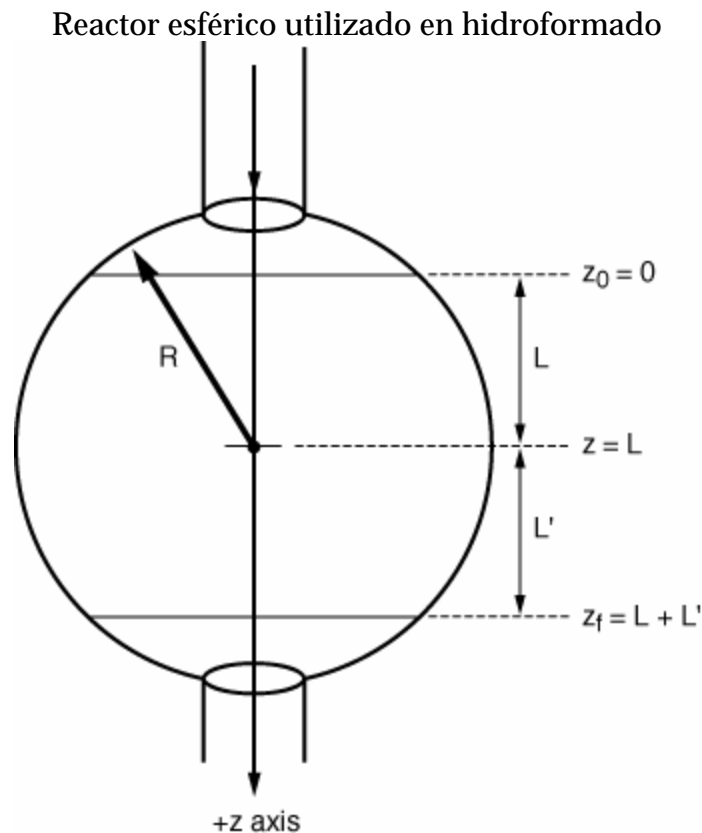


- Con reactores y reactor de acción continua y con lecho fluidizado del catalizador circulante microesférico o en forma de polvo.
- Con reactores ascensor.

3.5.2. **Esférico:** Cuando se requieren pequeños pellets catalíticos, la caída de presión puede ser significativa. Un tipo de reactor que minimiza la caída de presión y es de fácil construcción es el reactor esférico (mostrado en la figura), llamado un ultraformer, y usado en reacciones de deshidrogenación tales como:



Por ejemplo, Amoco Petroleum Products, utiliza una serie de 6 reactores esféricos en serie para el hidroformado catalítico de la nafta.



### 3.6. EVALUACIÓN DE LOS CRITERIOS DE SELECCIÓN Y MANEJO DEL CATALIZADOR:

Un catalizador es una sustancia que hace que la reacción se produzca más rápidamente sin que él se desgaste en el proceso. Los efectos de los catalizadores son generalmente selectivos o específicos. Por tanto para catalizar (aligerar) reacciones diferentes es necesario utilizar diferentes catalizadores. Puesto que el catalizador no se desgasta en el proceso, puede utilizarse durante mucho tiempo antes de que pierda sus efectos o se desactive. Cuando el catalizador se desactiva, generalmente puede regenerarse y lograr en él un grado elevado de actividad para usarlo nuevamente.

Hay un buen número de diferentes clases de catalizadores que se utilizan en la refinera de petróleo. Muchos catalizadores son sólidos, tales como el catalizador del hidroformador, que es un catalizador a base de óxido de molibdeno y es altamente selectivo, pues sólo los ciclohexanos pueden convertirse en tolueno, y el catalizador a base de platino, utilizado en el reformado catalítico, el cual permite que, además de los ciclohexanos, las parafinas lineales puedan convertirse en tolueno.

Los catalizadores son los abrepuertas en las reacciones de hidrocarburos. Gracias a ellos se pueden producir grandes cantidades de gasolina de alto octanaje.

Durante la catálisis heterogénea todos los cambios y las transformaciones de las sustancias se operan en la superficie de separación de la fase sólida del catalizador y de la fase gaseosa de las sustancias reaccionantes, y se encuentran relacionados, en un grado considerable, con el fenómeno de porción. El proceso se puede dividir en las siguientes 5 etapas:

a-) Movimiento (difusión) de las moléculas reaccionantes hacia la superficie del catalizador.

b-) Adsorción activada (quimiosorción) de las sustancias reaccionantes en la superficie del catalizador.

c-) Reacción química en la superficie del catalizador.

d-) Desorción (eliminación de la superficie del catalizador) de los productos de reacción.

e-) Difusión de los productos de reacción al seno de la fase gaseosa.

De este modo el principio general de acción de los catalizadores heterogéneos consiste en que las moléculas de las sustancias reaccionantes, al chocar contra los centros activos del catalizador, pueden formar diversos compuestos intermedios inestables (radicales o iones). De la reactividad y la naturaleza de estos compuestos depende tanto la velocidad de las reacciones que se desarrollan, como la composición de los productos finales.

En la práctica la elección y el empleo de los catalizadores heterogéneos precisa tomar en consideración su selectividad, actividad y estabilidad que determinen el plazo de supervicio La aplicación industrial de un catalizador heterogéneo requiere de la optimización de las tres principales características de un catalizador: actividad, selectividad y estabilidad.

Como **selectividad** del catalizador se entiende su capacidad de acelerar solamente una o varias reacciones químicas de un tipo determinado entre las termodinámicamente probables en las condiciones dadas para la materia prima. Esta propiedad sumamente importante del catalizador está relacionada tanto con su composición, como con las condiciones de la aplicación.

La **actividad** del catalizador caracteriza su rendimiento. Cuanto más activo es el catalizador tanta menor cantidad de éste se necesita para la transformación de una cantidad determinada de sustancias iniciales en productos finales por una unidad de

tiempo. La actividad de un catalizador sólido depende primordialmente del estado de su superficie. De ordinario, los catalizadores se utilizan en forma de tableta, bolitas o granos de pequeñas dimensiones. Con el fin de aumentar el área de la superficie del catalizador éste, con frecuencia, se aplica a un soporte de superficie porosa. Como soportes se utilizan carbón activo, piedra pómez, óxido de aluminio, gel de sílice y zeolitas artificiales de diferentes marcas. El soporte aumenta la actividad del catalizador, le aporta resistencia mecánica y disminuye su consumo.

En algunos casos como en el *hidroformado catalítico* el soporte (óxido de aluminio) actúa también como una fase activa la cual sumada a la de molibdeno permite el proceso completo de deshidrogenación (transformación de cicloalcanos (como el metilciclohexano) en moléculas cíclicas aromáticas como el tolueno).



La disminución de la actividad del catalizador (desactivación) se denomina su fatiga o envejecimiento. Las causas de este fenómeno son distintas. En la mayoría de los casos la disminución de la actividad del catalizador se produce como resultado de la deposición en sus centros activos de productos de reacción (coque, resinas, parafinas, etc), o bien, debido a la acción de algunas impurezas presentes en la materia prima que llevan el nombre de venenos catalíticos. Estos últimos encierran especial peligro, puesto que es suficiente una cantidad mínima de los mismos para la total desactivación del catalizador.

El restablecimiento de la actividad del catalizador se denomina regeneración. Los métodos de regeneración son diferentes. Las deposiciones carbonosas y resinosas se queman eliminándose de la superficie del catalizador en una corriente de aire.

Como catalizadores se emplean diversas sustancias: metales reducidos, óxidos, ácidos, bases, sales, sulfuros de metales y algunos compuestos orgánicos. Hoy en día, la selección de los catalizadores, el estudio de las condiciones de su preparación y



aplicación, las vías de regeneración y otros problemas relacionados con la catálisis, forman una parte inalienable de la tecnología petroquímica.

Los catalizadores de Hidroformado catalítico deben poseer también resistencia mecánica, resistencia al desgaste por fricción, así como a la acción de la alta temperatura, del vapor de agua y de los cambios bruscos de temperaturas.

La deshidrogenación del metilciclohexano en presencia del catalizador de óxido de molibdeno es alrededor de 400 a 500 veces más rápida que por craqueo térmico.

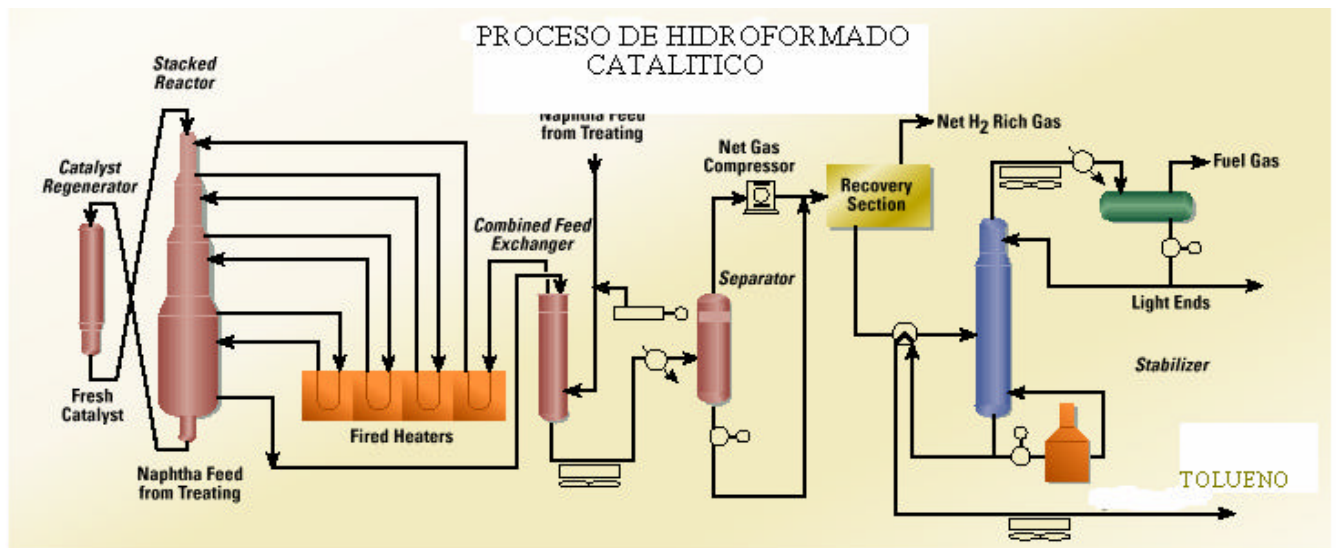
**Hidroformado catalítico:** Los catalizadores utilizados en este proceso son a base de molibdeno cuya concentración es del orden de 0.3% más un segundo metal, ambos soportados en una alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Este proceso conduce a una planta productora de tolueno, para la obtención de productos petroquímicos.

En los procesos de hidroformado catalítico se aplican catalizadores estacionarios en tabletas: catalizador de aluminio, cobalto y molibdeno, de aluminio, níquel y molibdeno, y de aluminio, níquel, molibdeno y silicio. Estos catalizadores acusan alta resistencia mecánica y estabilidad a los venenos, conservando durante un largo período su actividad. Por ejemplo, durante la deshidrogenación del metilciclohexano para producir **tolueno**, los catalizadores pueden trabajar sin perder la actividad de 18 a 30 meses.

A medida de realizarse el trabajo en el catalizador se depositan coque (de 7 a 20% respecto a la masa del catalizador) y azufre (de 0.5 a 1.5% respecto a la masa del catalizador). La actividad del catalizador disminuye. El restablecimiento de la actividad se consigue quemando el coque y el azufre con la mezcla de vapor y aire o de gas y aire. De ordinario, los catalizadores de hidroformación soportan no menos de tres regeneraciones del catalizador fresco hasta su sustitución al cabo de 40 a 50 meses.

### 3.7. Diagrama de flujo utilizado:



### 3.8. EXIGENCIAS EN CUANTO A LA CALIDAD DEL PRODUCTO OBTENIDO:

En realidad no se encuentran datos sobre las especificaciones requeridas para el tolueno como producto, pero por ejemplo después de una extracción líquido/líquido, se puede obtener un tolueno con hasta un 98.5% de pureza.

### 3.9. SEGURIDAD INDUSTRIAL:

El tolueno es inflamable por lo cual deben eliminarse las fuentes de posible ignición y tomar las precauciones necesarias para un manejo seguro. Adicionalmente, es un narcótico fuerte y en concentraciones altas de vapores puede resultar fatal debido a que causa parálisis respiratoria.

Produce efecto irritante en la piel humana. La aceptabilidad sensorial es de 300 ppm. El límite máximo permitido de concentración de vapores en el aire para un tiempo de exposición diario de 8 horas, es de 100 ppm.

A continuación se presentan las tablas de seguridad industrial del Tolueno:

TOLUENO				
CLASE: Producto petroquímico - Disolvente				
GRADO: Nitración				
REFERENCIA: ASTM D 841				
ESPECIFICACION DE EMPRESA: 1-1106				
FECHA DE ACTUALIZACION: ENERO DE 2001				
PROPIEDADES METODO UNIDADES ESPECIFICACION				
Acidez	D 847		Pasa	
apariencia	[1]		Pasa	
Color escala platino-cobalto	D 1209			20
Color de lavado ácido	D 848			2
Compuestos de azufre	D 853 [2]		Pasa	
Corrosión lámina de cobre	D 849		Pasa	
Cromatografía	D 2360			
Contenido de no aromáticos		%Vol.		1.5
Densidad a 20°C	D 4052	g/cm <sup>3</sup>	0.865	0.87
Destilación	D 850			
Rango de destilación		°C(°F)		1 (1.8)
Temperatura incluida		°C(°F)		110.6(231)

<b>IDENTIDAD Y USOS</b>
<b>NOMBRE:</b> TOLUENO
<b>FORMULA MOLECULAR:</b> $C_6H_6CH_3$
<b>RIESGO DE INFLAMABILIDAD:</b> 3
<b>RIESGO PARA LA SALUD:</b> 2
<b>RIESGO DE REACTIVIDAD:</b> 0
<b>OTROS NOMBRES:</b> TOLUOL ; METILBENCENO ; FENILMETANO ; METILBENZOL
<b>ESTABLE:</b> SI
<b>CONDICIONES QUE DEBEN EVITARSE:</b> Es estable bajo almacenamiento y manejo normal. Deben evitarse agentes oxidantes, calor, chispas y llamas.
<b>INCOMPATIBILIDADES (material para evitar):</b> Con agentes oxidantes fuertes, cloro. El ácido nítrico y el tolueno, especialmente en combinación con ácido sulfúrico, pueden producir compuestos nitrados los cuales son peligrosamente explosivos.
<b>PRODUCTOS PELIGROSOS POR DESCOMPOSICION:</b> La oxidación en el aire puede producir óxidos de carbono y nitrógeno.
<b>POLIMERIZACION PELIGROSA:</b> NO OCURRIRA
<b>DATOS SOBRE RIESGOS DE INCENDIO Y EXPLOSION</b>
<b>PUNTO DE INFLAMACION:</b> 4.4°C
<b>PUNTO DE AUTOIGNICION:</b> 536 °C (997°F)
<b>LIMITES DE INFLAMABILIDAD (% volumen):</b> INFERIOR (LEL): 1.2 SUPERIOR (UEL): 7.0
<b>MEDIO EXTINGUIDOR:</b> Clase B; dióxido de carbono, químico seco, espuma, agua en forma de niebla. El agua puede ser inefectiva, entonces utilícela en atomizador para enfriar los recipientes expuestos al fuego, dispersar los vapores y proteger al personal involucrado en la extinción.
<b>PROCEDIMIENTO ESPECIAL PARA COMBATE DE INCENDIOS:</b> Los bomberos deben utilizar equipos de respiración autocontenidos y protección facial.
<b>RIESGOS ESPECIALES POR FUEGO Y EXPLOSION:</b> A temperatura ambiente emiten vapores que pueden formar mezclas inflamables con el aire. Existe riesgo de fuego y explosión es moderado cuando se expone al calor y a las llamas. Los vapores pueden fluir hacia fuentes de ignición distantes y causar explosión.

<b>DATOS SOBRE RIESGOS PARA LA SALUD</b>
<b>RUTAS DE EXPOSICIÓN:</b>
<b>INGESTION, INHALACION, ABSORCION, CONTACTO CON LOS OJOS</b>
El tolueno líquido se absorbe muy poco a través de la piel, pero a través del tracto gastrointestinal el hidrocarburo entra en la sangre a una velocidad mucho más alta. Los vapores del tolueno se absorben rápidamente por inhalación, así que la intoxicación sistémica puede presentarse en pocos segundos dependiendo de la concentración. Debido a la solubilidad del tolueno en las grasas, este hidrocarburo tiende a acumularse en los tejidos en proporción a su contenido de grasa. La inhalación de los vapores puede causar tos, dolor de cabeza, dificultad respiratoria, náusea, vómito, fatiga, irritación gastrointestinal, debilidad, descoordinación, inestabilidad, inconsciencia y convulsiones.
<b>EFFECTOS CRONICOS:</b> Los efectos crónicos de sobreexposición pueden incluir daños al hígado o riñones. El uso de alcohol puede agravar el efecto narcótico y los efectos sobre la sangre.
<b>CONDICIONES MEDICAS AGRAVADAS POR SOBREXPOSICION:</b>
<b>Medidas de primeros auxilios:</b>
<b>INGESTIÓN:</b> No induzca al vómito porque existe peligro de broncoaspiración. Si la víctima está consciente, suministre agua.
<b>INHALACION:</b> Traslade la víctima a un sitio fresco. Si es necesario restaure la respiración y suministre oxígeno. Mantenga a la persona abrigada y en reposo.
<b>PIEL:</b> Remueva rápidamente la ropa contaminada.
<b>OJOS:</b> Lávelos con abundante agua durante unos 15 minutos.
<b>EN TODOS LOS CASOS LLAME AL MEDICO.</b>
<b>CARCINOGENICO:</b> NO
<b>EMBRIOTOXICO:</b> NO
<b>MUTAGENICO:</b> NO
<b>TERATOGENICO:</b> NO

### **PRECAUCIONES DE ALMACENAMIENTO Y MANEJO**

**AREAS:** Frescas, limpias, bien ventiladas, alejadas del calor, de las fuentes de ignición y de fuertes agentes oxidantes.

**RECIPIENTES:** De vidrio, color ámbar, bien cerrados y protegidos de daños físicos. Para manejar pequeñas cantidades se recomienda emplear canecas de seguridad.

**CODIGO DE COLORES PARA ALMACENAMIENTO:** ROJO (Inflamable).

**OTROS:** Emplee herramientas que no produzcan chispas. Además, todas las transferencias deben hacerse en recipientes conectados a tierra.

### **PROCEDIMIENTO EN CASO DE DERRAMES Y FUGAS**

Deben moverse todas las fuentes de ignición y proporcionar ventilación adecuada. Puede utilizarse agua en atomizador para reducir los vapores. También puede emplearse arena, tierra para luego introducir los desechos en un recipiente de metal con cubierta. Estos residuos no deben enviarse al desagüe ni a un espacio confinado o hacia una fuente de agua. En caso de grandes derrames puede bombearse hacia un tanque para disposición posterior.

#### **PROCEDIMIENTO PARA DISPOSICION DE RESIDUOS**

Desecho tóxico (EPA). Los derrames que sean absorbidos en un sólido inerte pueden incinerarse bajo condiciones controladas. Los derrames pequeños que sean absorbidos en papel pueden evaporarse en una campana.

#### 4. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE TOLUENO POR HIDROFORMADO CATALÍTICO:

En la actualidad, el craqueo de la materia prima de petróleo en presencia de catalizadores, o en forma breve el craqueo catalítico (hidroformado catalítico), representa uno de los métodos principales de producción de aromáticos.

##### 4.1 Propiedades fisicoquímicas de todos los componentes de la mezcla reaccionante:

Sustancia	Fórmula	P.M. (g/gmol)	Densidad	I.R.	P.F. (°C)	P.eb. (°C)
Metilciclohexano	$C_6H_{11}CH_3$	98.19	0.7694	1.4231	-126.6	100.9
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	92.14	0.8660	1.4969	-95	110.6
Heptano	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	100.21	0.6838	1.3877	-90.6	48.4
Hidrógeno	$H_2$	2.0154	0.0899	-----	-259.76	-252.76

##### Datos termodinámicos:

Sustancia	Estado	$\Delta H_f^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (KJ/mol)	$S^\circ$ (J/mol)	$C_p$ (J/mol)
Metilciclohexano	líq	-190.1	20.3	247.9	184.9
	gas	-154.7	27.3	343.3	135
Tolueno	líq	12.4	113.8	221	157.2
	gas	50.4	122	320.7	103.6
Heptano	Líq	-198.8	-38	296.1	184.1
	gas	-167.1	-0.25	388.4	143.1
Hidrógeno	gas	0	0	130.68	28.84

Sustancia	$T_c$ (K)	$P_c$ (atm)	$V_c$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$Z_c$	$W$
Metilciclohexano	572.1	34.3	368	0.27	0.243
Tolueno	541.7	40.6	316	0.264	0.262
Heptano	507.4	29.3	370	0.261	0.35
Hidrógeno	33.2	12.8	65	0.305	-0.216

**Constantes para la ecuación de la capacidad calorífica:**

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 + e \cdot T^4; \quad C_p \text{ en J/mol} \cdot \text{K con T en Kelvin}$$

Sustancia	a	b	c	d	e
Metilciclohexano	8.14527	2.27701e-1	1.1202e-3	-1.7727e-6	8.07157e-10
Tolueno	31.820	-1.61654e-2	1.44465e-3	-2.28948e-6	1.13573e-9
Heptano	44.9544	2.67290e-1	8.15496e-4	-1.36933e-6	6.38958e-10
Hidrógeno	17.6386	5.70055e-2	-1.31485e-4	1.05883e-7	-2.91803e-11

**Constantes para la ecuación de Antoine :**

$$\ln P \text{ (Kpa)} = A - (B / (T \text{ (K)} + C))$$

Sustancia	A	B	C
Metilciclohexano	13.7630	2965.76	-49.7775
Tolueno	14.2515	3242.38	-47.1806
Heptano	13.9008	2932.72	-55.6356
Hidrógeno	12.7844	232.32	8.08

## 4.2 Cinética Química de la reacción:

La cinética que se utilizó en el diseño de los reactores fue encontrada en la página de Internet [www.kinetics.gov](http://www.kinetics.gov) hallada por Shell y Crowe, sobre un catalizador con base en Óxido de molibdeno, en tres reactores industriales. El modelo propuesto presenta la siguiente reacción:



Para un rango de temperatura entre 300-1500K la reacción es de segundo orden con la siguiente constante de velocidad específica:

$$K = 7600 \cdot \exp(-60696 / (R \cdot T)) \text{ en m}^3 / \text{Kmol} \cdot \text{hora}$$



### 4.3 Influencia de la presión y la temperatura en la constante de equilibrio de la reacción:

La evaluación del equilibrio químico de un sistema reaccionante está ligada al comportamiento de la constante de equilibrio así como también al de la energía libre de Gibbs con el fin de determinar sus implicaciones térmicas junto con la espontaneidad de acuerdo con unos parámetros definidos.

La naturaleza del equilibrio químico está definido por :

- Independencia del tiempo
- Independencia de la historia previa al sistema
- Invariante a los cambios de composición
- Independencia de la posición del sistema

De acuerdo con los valores de la energía libre de Gibbs, se puede determinar la factibilidad o espontaneidad de la reacción para un determinado rango de temperatura así:

$\Delta G < 0$ , la reacción es posible

$\Delta G > 0$  pero  $< 10000$ , la probabilidad de que suceda la reacción es incierta, pero se garantiza un estudio posterior.

$\Delta G > 10000$ , muy desfavorablemente, solo resulta factible bajo condiciones muy poco usuales.

Para el análisis termodinámico se consideró tanto reactivos como productos como gas ideal.

La estimación de resultados se llevó a cabo mediante el siguiente algoritmo:

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \Delta H^{\circ}_{\text{rxn}} + \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}}$$

- $\Delta H^{\circ}_{298\text{K}}$
- $C_{\text{pi}}$  como una función polinomial :  $C_{\text{p}} = a + bT + cT^2 + dT^3$

- $\Delta H^R = \Delta H_{298K} + \Delta C_p dT$
- $\Delta S^{\circ}_{298K}$
- $\Delta S_R$
- $\Delta S_T = \Delta S_{R, 298K} + \Delta C_p/T dT$
- evaluar  $K = f(\Delta G_T)$ :

$$\ln K = \Delta G / RT$$

La influencia sobre la constante de equilibrio tanto de la temperatura como de la presión se realizó por un programa de MAT-LAB, mostrado a continuación:

Programa general:

```

clc
clear all
close all
n=input('Cuantas reacciones desea analizar: ');
for i=1:n
    clc
    disp('PARA LA REACCION');
    disp(' ');
    disp(i);
    disp(' ');
    n1=input('Cuantos compuestos hay en esta reacción: ');
    for j=1:n1
        clc
        base_;
        disp(' ');
        disp(' ');
        disp('Según la base de datos, cual es el número del compuesto')
        disp(' ');
        disp(j);
        n2(i,j)=input(' ');
        disp(' ');
        disp('Cual es el coeficiente estequiométrico de este compuesto');
        disp('Positivo para productos y negativo para reactivos');
        n3(i,j)=input(' ');
        disp(' ');
        A(i,j)=cons(n2(i,j),1);
        B(i,j)=cons(n2(i,j),2);
    end
end

```

```

C(i,j)=cons(n2(i,j),3);
D(i,j)=cons(n2(i,j),4);
Hro(i,j)=cons(n2(i,j),5);
Go(i,j)=cons(n2(i,j),6);
Sro(i,j)=cons(n2(i,j),11);
deltaA(i)=sum(A(i,:).*n3(i,:));
deltaB(i)=sum(B(i,:).*n3(i,:));
deltaC(i)=sum(C(i,:).*n3(i,:));
deltaD(i)=sum(D(i,:).*n3(i,:));
deltaHro(i)=sum(Hro(i,:).*n3(i,:));
deltaGo(i)=sum(Go(i,:).*n3(i,:));
deltaSro(i)=sum(Sro(i,:).*n3(i,:));
end
To=298.15;
R=8.314;
T=To:350;

constante(i)=deltaA(i)*To+(deltaB(i)*To^2)/2+(deltaC(i)*To^3)/3+(deltaD(i)*To^4)/4
;
ke(i)=exp(-(deltaGo(i)./(R*To)));
Z(i)=deltaHro(i)-constante(i);

constanteSo(i)=deltaA(i)*log(To)+deltaB(i)*To+(deltaC(i)*To^2)/2+(deltaD(i)*To^3)/
3;
termo;
for k=1:length(T)
    deltaHr(i,k)=deltaHro(i)-
constante(i)+deltaA(i).*T(k)+(deltaB(i).*T(k).^2)/2+(deltaC(i).*T(k).^3)/3+(deltaD(i).*
T(k).^4)/4+deltaHp(k);
    deltaSr(i,k)=deltaSro(i)-
constanteSo(i)+deltaA(i).*log(T(k))+deltaB(i).*T(k)+(deltaC(i).*T(k).^2)/2+(deltaD(i).*
T(k).^3)/3+deltaSp(k);
    %Ke(i,k)=exp(log(ke(i))+(1/R)*(((
Z(i)./T(k))+deltaA(i).*log(T(k))+(deltaB(i).*T(k))/2+...
    % (deltaC(i).*T(k).^2)/6+(deltaD(i).*T(k).^3)/12)-((-
Z(i)./To)+deltaA(i).*log(To)+(deltaB(i).*To)/2+...
    % (deltaC(i).*To.^2)/6+(deltaD(i).*To.^3)/12)));
    %deltaG(i,k)=-R.*(log(Ke(i,k)).*T(k));
    deltaG(i,k)=(deltaHr(i,k)-T(k).*deltaSr(i,k));
    Ke(i,k)=exp(-(deltaG(i,k)./(R.*T(k))));
end
invT=1./T;
termo1;

```

```
end
if i==1
    figure(1)
    plot(T,deltaHr(i,:),'-');
    grid
    xlabel('Temperatura');
    ylabel('DeltaHr');
    legend('rxn 1')
    hold on
    figure(2)
    plot(invT,log(Ke(i,:)),'-');
    grid
    xlabel('1/T');
    ylabel('Ln(K)');
    legend('rxn 1')
    hold on
    figure(3)
    plot(T,deltaG(i,:),'-');
    grid
    xlabel('Temperatura');
    ylabel('DeltaG');
    legend('rxn 1')
    hold on
elseif i==2
    figure(1)
    plot(T,deltaHr(i,:),'-');
    grid
    xlabel('Temperatura');
    ylabel('DeltaHr');
    legend('rxn 1','rxn 2')
    hold on
    figure(2)
    plot(invT,log(Ke(i,:)),'-');
    grid
    xlabel('1/T');
    ylabel('Ln(K)');
    legend('rxn 1','rxn 2')
    hold on
    figure(3)
    plot(T,deltaG(i,:),'-');
    grid
    xlabel('Temperatura');
    ylabel('DeltaG');
```

```

legend('rxn 1','rxn 2')
hold on
elseif i==3
figure(1)
plot(T,deltaHr(i,:),'-');
grid
xlabel('Temperatura');
ylabel('DeltaHr');
legend('rxn 1','rxn 2','rxn 3')
hold on
figure(2)
plot(invT,log(Ke(i,:)),'-');
grid
xlabel('1/T');
ylabel('Ln(K)');
legend('rxn 1','rxn 2','rxn 3')
figure(3)
plot(T,deltaG(i,:),'-');
grid
xlabel('Temperatura');
ylabel('DeltaG');
legend('rxn 1','rxn 2','rxn 3')
elseif i==4
figure(1)
plot(T,deltaHr(i:),'y');
grid
xlabel('Temperatura');
ylabel('DeltaHr');
legend('rxn 1','rxn 2','rxn 3','rxn 4')
hold on
figure(2)
plot(invT,log(Ke(i:)),'y');
grid
xlabel('1/T');
ylabel('Ln(K)');
legend('rxn 1','rxn 2','rxn 3','rxn 4')
figure(3)
plot(T,deltaG(i:),'y');
grid
xlabel('Temperatura');
ylabel('DeltaG');
legend('rxn 1','rxn 2','rxn 3','rxn 4')
elseif i==5

```

```

figure(1)
plot(T,deltaHr(i,:),'p');
grid
xlabel('Temperatura');
ylabel('DeltaHr');
legend('rxn 1','rxn 2','rxn 3','rxn 4','rxn 5')
hold on
figure(2)
plot(invT,log(Ke(i,:)),'p');
grid
xlabel('1/T');
ylabel('Ln(K)');
legend('rxn 1','rxn 2','rxn 3','rxn 4','rxn 5')
figure(3)
plot(T,deltaG(i,:),'p');
grid
xlabel('Temperatura');
ylabel('DeltaG');
legend('rxn 1','rxn 2','rxn 3','rxn 4','rxn 5')
elseif i==6
    legend('rxn 1','rxn 2','rxn 3','rxn 4','rxn 5','rxn 6')
elseif i==7
    legend('rxn 1','rxn 2','rxn 3','rxn 4','rxn 5','rxn 6','rxn 7')
elseif i==8
    legend('rxn 1','rxn 2','rxn 3','rxn 4','rxn 5','rxn 6','rxn 7','rxn 8')
elseif i==9
    legend('rxn 1','rxn 2','rxn 3','rxn 4','rxn 5','rxn 6','rxn 7','rxn 8','rxn 9')
elseif i==10
    legend('rxn 1','rxn 2','rxn 3','rxn 4','rxn 5','rxn 6','rxn 7','rxn 8','rxn 9','rxn 10')
end

```

Base de datos:

```

disp('BASE DE DATOS');
disp(' ');

disp('1. Tolueno');
cons(1,1)=3.1820e1; %Constante a
cons(1,2)=-1.61654e-2; %Constante b
cons(1,3)=1.44465e-3; %Constante c
cons(1,4)=-2.28948e-6; %Constante d
cons(1,5)=5.04e4; %calor de formacion
cons(1,6)=1.221e5; %energia libre de formacion

```

```

cons(1,7)=591.7; %Temperatura critica
cons(1,8)=4113.795; %Presion critica
cons(1,9)=-0.218; %factor acentrico
cons(1,11)=0320.7; %entropia de formacion

```

```

disp('2. Hidrógeno');
cons(2,1)=4.49544e1; %Constante a
cons(2,2)=5.70055e-2; %Constante b
cons(2,3)=-1.21485e-4; %Constante c
cons(2,4)=1.05883e-7; %Constante d
cons(2,5)=0; %calor de formacion
cons(2,6)=0; %energia libre de formacion
cons(2,7)=33.2; %temperatura critica
cons(2,8)=1296.96; %presion critica
cons(2,9)=-0.218; %factor acentrico
cons(2,11)=0; %entropia de formacion

```

```

disp('3. Heptano');
cons(3,1)=4.49544e+01; %Constante a
cons(3,2)=2.67290e-1; %Constante b
cons(3,3)=8.15496e-4; %Constante c
cons(3,4)=-1.36933e-6; %Constante d
cons(3,5)=-1.671e5; %calor de formacion
cons(3,6)=-250; %energia libre de formacion
cons(3,7)=507.4; %temperatura critica
cons(3,8)=2968.8225; %Presion critica
cons(3,9)=-0.218; %factor acentrico
cons(3,11)=130.68; %entropia de formacion

```

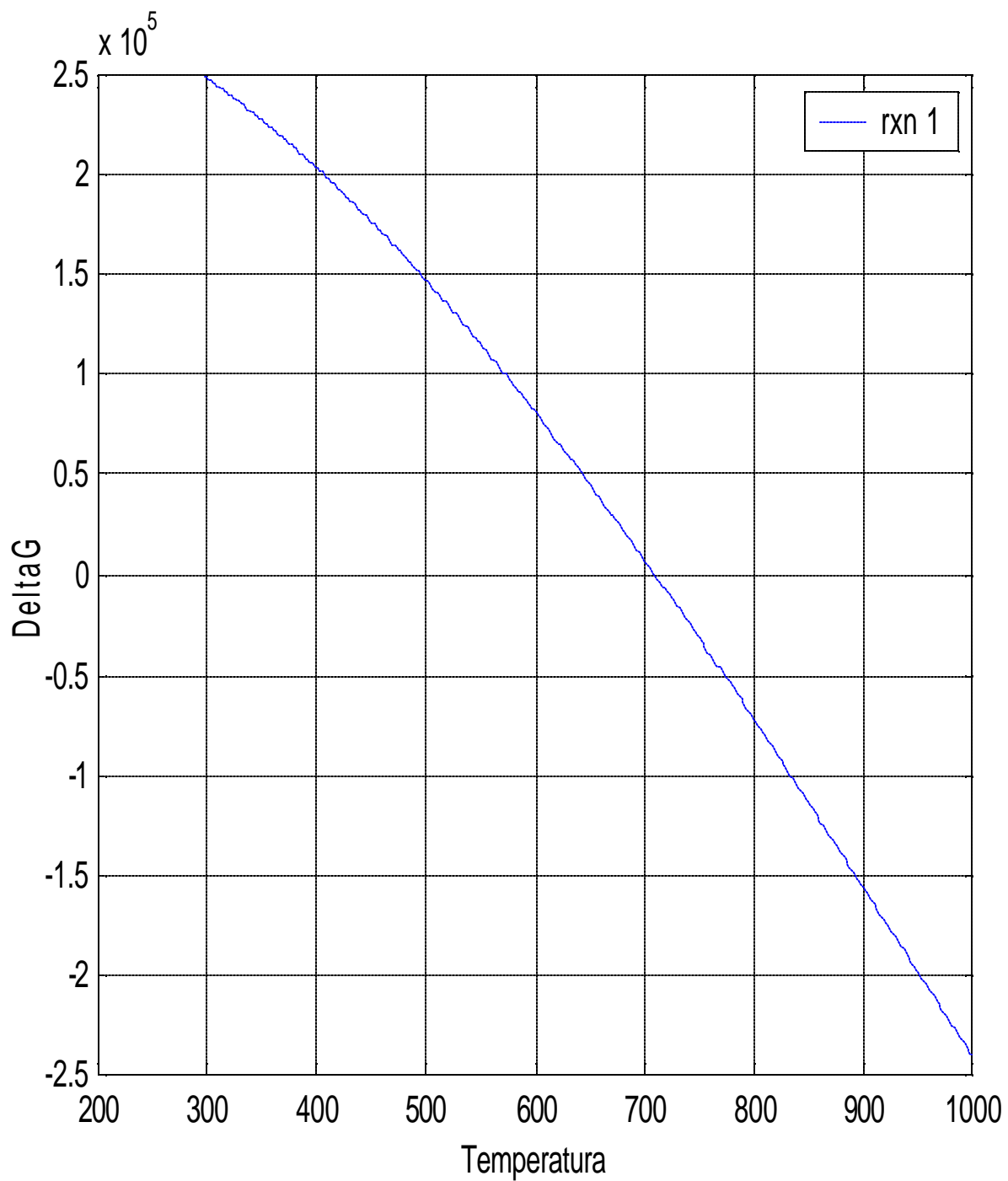
```

disp('4. Metilciclohexano');
cons(4,1)=8.14527; %Constante a
cons(4,2)=2.27701e-1; %Constante b
cons(4,3)=1.12022e-3; %Constante c
cons(4,4)=-1.7727e-6; %Constante d
cons(4,5)=-1.547e5; %calor de formacion
cons(4,6)=2.73e4; %energia libre de formacion
cons(4,7)=572.1; %Temperatura critica
cons(4,8)=3475.4475; %Presion critica
cons(4,9)=0.011; %factor acentrico
cons(4,11)=320.7; %entropia de formacion

```

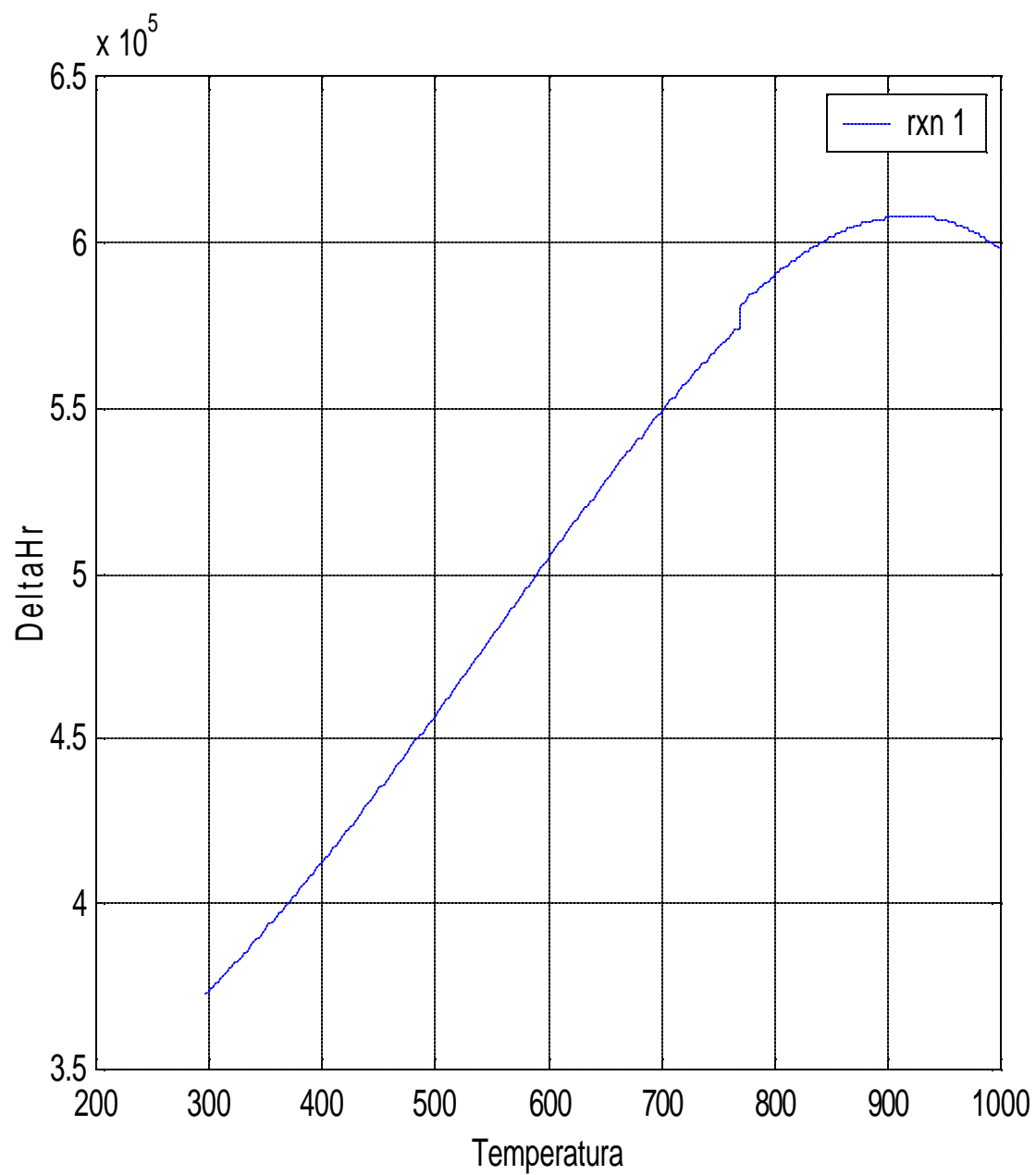
## GRÁFICAS:

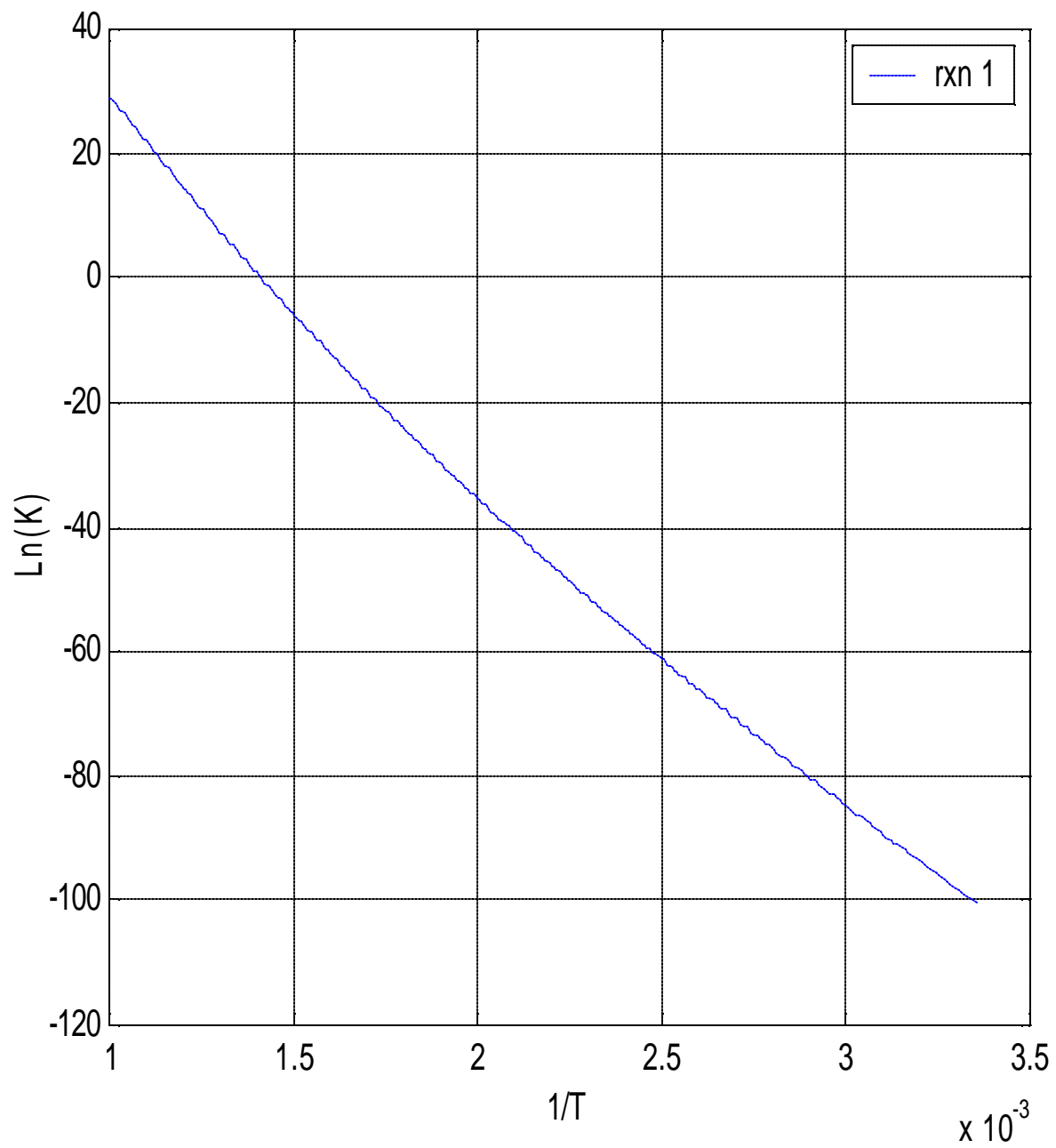
## 1. Gráfica de deltaGrxn contra T





## 2. Gráfica de deltaHrxn contra T:



3. Gráfica de  $\ln(K)$  contra  $1/T$ :

## Análisis Termodinámico

De las gráficas anteriores se concluye lo siguiente:

- La factibilidad del proceso queda determinada de acuerdo a los resultados obtenidos para la energía libre de Gibbs de la reacción. Ella nos define la temperatura o rango de temperaturas que se pueden manejar en el proceso. Para el caso de la producción de tolueno, la energía libre de Gibbs de la reacción tiene un valor de cero alrededor de 700K, por debajo de la cual el proceso no sería viable.
- Según la gráfica del  $\Delta H_{rxn}$ , nuestra reacción es altamente endotérmica y por tanto la constante de equilibrio debe aumentar con la temperatura, lo que se puede comprobar con la gráfica de  $\ln(K)$  contra  $1/T$ . Un aumento en la temperatura se realizaría entonces por encima de los 700K buscando un punto óptimo de operación que se vea reflejado en un valor apreciable de  $K$ . Sin embargo, al aumentar la temperatura de operación la reacción aumenta su  $\Delta H_{rxn}$ , lo que significa un mayor requerimiento de energía.
- Teniéndose en cuenta que industrialmente la temperatura de operación está alrededor de 750K, se escoge esta temperatura para llevar a cabo la reacción y una presión de 1480 Kpa ya que de acuerdo a lo reportado en la teoría las temperaturas excesivamente altas aceleran la desactivación del catalizador.

De acuerdo a los resultados arrojados por la termodinámica, se realizan los siguientes cálculos:

### 1. Productividad:

Se estima que la producción mundial oscila entre 6,5 y más de 10 millones de toneladas anuales (para el año de 1998). Para los cálculos se toma una base de 8 millones de toneladas anuales de tolueno.

#### Producción para el proyecto:

$$F_T = 8.000.000 \text{ (ton/año)} * (1\text{año}/365 \text{ días}) * (1 \text{ día}/24 \text{ horas}) * (1000 \text{ Kg}/1 \text{ ton}) * (1 \text{ Kmol}/92.1402 \text{ kg de tolueno}) / 250$$

$$F_T = \mathbf{39.6458 \text{ Kmol/hora}}$$

## 2. Parámetro de conversión:

El parámetro de conversión para el proceso está determinado por la conversión de equilibrio. Para determinar el valor de esta última es necesario resolver un balance de materia simultáneamente a la determinación de la conversión de equilibrio.

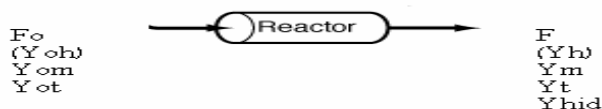
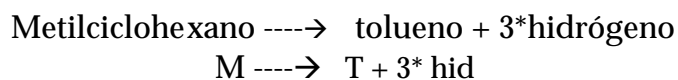


Tabla de grados de libertad del reactor global:

N.V.I.	7+1
N.B.M	4
N.F.C.	0
N.C.C.	2
N.R.C	2
Grados de libertad	0



Balances de Materia:

$$\begin{aligned} \text{Balance total:} & \quad F = F_o + 3 \cdot R \\ \text{Relación 1:} & \quad Y_t \cdot F = 40 \\ \text{Balance de hid:} & \quad Y_{hid} \cdot F = 3 \cdot R \\ \text{Balance de M:} & \quad Y_m \cdot F = Y_{om} \cdot F_o - R \\ \text{Balance de T:} & \quad Y_t \cdot F = Y_{ot} \cdot F_o + R \\ \text{Relación 2:} & \quad R = Y_{om} \cdot F_o \cdot X \end{aligned}$$

Como se observa, en el anterior balance de materia se hace necesario la especificación de tres variables. De acuerdo a la teoría, la composición inicial de tolueno puede estimarse en un 17.5% molar, además se estimará una conversión y una composición de salida. Debe tenerse cuidado ya que al tratarse de una reacción probablemente en equilibrio, la conversión de salida no puede exceder a la del equilibrio. Para cumplir con dicha restricción se hará un procedimiento iterativo:

1. Se supone una conversión de salida del metilciclohexano y su composición; deberá manejarse de tal forma que su estimación permita la obtención de valores lógicos.
2. Se resuelve el balance de materia mostrado anteriormente.
3. Se varía nuevamente la conversión y la composición de salida del metilciclohexano y se repite el punto 2.
4. Luego de haber hecho los tres puntos anteriores, se debe corroborar el valor de la conversión de equilibrio por medio de las expresiones termodinámicas (las cuales requieren el conocimiento de los flujos iniciales). Se tomarán los valores obtenidos para una conversión máxima y mínima, por ejemplo 0.9 y 0.1 respectivamente y se calculará la conversión de equilibrio para juzgar los valores calculados con las suposiciones (el criterio manejado será  $X_{\text{equi}} > X_{\text{supuesta}}$ ).

Los resultados obtenidos para diferentes conversiones del metilciclohexano se resumen en la siguiente tabla:

X*	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Fo	182.6	151.7	132.3	115.4	89.3	89.3	85.2	75.4	70.6
Yom	0.44	0.44	0.44	0.43	0.54	0.45	0.42	0.44	0.43
Yot*	0.175	0.175	0.175	0.175	0.175	0.175	0.175	0.175	0.175
R	8	13.4	16.8	19.8	24.4	24.3	25	26.8	27.6
F	206.7	192.1	182.8	174.8	162	162.4	160.5	155.8	153.6
Ym*	0.35	0.28	0.215	0.17	0.15	0.1	0.067	0.043	0.02
Yt	0.19	0.21	0.22	0.228	0.24	0.25	0.23	0.26	0.26
Yhid	0.12	0.21	0.28	0.34	0.45	0.45	0.46	0.52	0.54

\* Variables supuestas.

Si de la tabla de resultados anterior se toman los valores para una conversión de  $X=0.8$  tenemos:

Fom=33.17 Kmol/hr; Fot= 13.2 Kmol/hr; Foh =29Kmol/hr; Fohid= 0

De acuerdo a la termodinámica:

$$\frac{(Y_t \hat{f}_t) * (Y_{hid} \hat{f}_{hid})^3}{(Y_m \hat{f}_m)} = K * \left( \frac{P}{P_o} \right)^{-s}$$

$$Y_t = \frac{F_{ot} + e}{F_o + 3 * e}$$

$$Y_{hid} = \frac{3 * e}{F_o + 3 * e}$$

$$Y_m = \frac{F_{om} - e}{F_o + 3 * e}$$

$$Y_h = \frac{F_{oh}}{F_o + 3 * e}$$

Las condiciones del proceso elegidas de  $T = 750\text{k}$  y  $P = 1480\text{ Kpa}$  arrojan una  $Kequil = 59874.14$ .

Para la solución del problema se resuelve inicialmente con los coeficientes de fugacidad iguales a uno y se calcula un primer  $e$  al reemplazar las ecuaciones de las fracciones molares, luego se calculan nuevas composiciones  $Y_i$  y se calculan los coeficientes de fugacidad para resolver nuevamente la primera ecuación y encontrar un nuevo  $e$ . El procedimiento se desarrolla mediante un programa de MAT-LAB que utiliza una función para calcular los coeficientes de fugacidad en solución por la ecuación de estado de Peng-Robinson y la función solve para encontrar la raíz  $e$ . Los resultados son:

$$e = 32.74; \quad Y_t = 0.26; \quad Y_{hid} = 0.56; \quad Y_m = 0.02; \quad Y_h = 0.178$$

$$X_{equil} = -e * S_m / F_{om} = -32.74 * (-1) / 33.17$$

$$X_{equil} = 0.98$$

Se concluye que cualquier conversión por debajo de 0.98 cumple con la exigencia del equilibrio.

Por las características del anterior resultado la reacción es casi irreversible.

#### 4.4 CONDICIONES ÓPTIMAS DE PROCESO:

**Hidroformado:** La hidroformación es un proceso catalítico para convertir el metilciclohexano (presente en la fracción de nafta virgen de 200 a 215°F) en tolueno. La reacción que se da en el hidroformador es la deshidrogenación (remoción del hidrógeno) del metilciclohexano para formar el tolueno. El catalizador del hidroformador es un material en polvo compuesto de óxido de molibdeno y alúmina. El proceso se efectúa a una temperatura de alrededor de 620°F y a una presión de 200psi.

El proceso de hidroformación con un catalizador molibdénico sólo convierte el metilciclohexano en tolueno, pues sólo una pequeña cantidad de hidrocarburos parafínicos de cadena abierta son ciclizados para convertirlos en tolueno.

El rendimiento y la composición de los productos del hidroformado catalítico dependen de las propiedades del catalizador y de la materia prima inicial, como así mismo de los parámetros del proceso mutuamente relacionados: de la temperatura, de la presión y de la velocidad volumétrica de suministro de la materia prima.

**Materia prima:** Como materia prima del hidroformado catalítico para producir tolueno se utilizan las fracciones de nafta virgen de 85 a 105°C. No tiene sentido someter a hidroformado las fracciones de nafta con el comienzo de ebullición o por debajo de 60°C, por cuanto la fracción con componente de bajo punto de ebullición no contiene cicloalcanos capaces de transformarse en aromáticos. El aumento del peso de la composición en fracciones de la materia prima por encima de 180°C conduce a grandes depositaciones del coque en el catalizador, debido a lo cual disminuye el plazo de servicio de este último en el régimen de la reacción. El límite de las fracciones de 85 a 105°C es para que ésta contenga grandes cantidades de metilciclohexano, el cual es la materia prima primordial para la producción de tolueno.

**Parámetros del proceso:** El efecto térmico de la reacción, depende en lo fundamental, del contenido de metilciclohexano en la materia prima, debido a que precisamente la reacción de deshidrogenación de éste viene acompañada de una absorción intensa de calor. Como referencia, el efecto térmico negativo para la materia prima de cicloalcanos constituye de 410 a 670 KJ por 1 Kg de materia prima. Es decir, la reacción es altamente endotérmica.

Por cuanto el calor de reacción se sustrae de la mezcla de materia prima y gas, la temperatura de este último desciende. Ésta es la razón por la cual es necesario suministrar calor a la mezcla de reactivación. Dicha circunstancia hace distribuir el catalizador para varios reactores (3 reactores PBR multitubos en serie) y, entre los

reactores, calentar la mezcla de materia prima y gas en las secciones de los hornos. En el primer reactor la absorción de calor es máxima, puesto que es máximo el contenido de metilciclohexano en la materia prima, y para el último reactor el cuadro es inverso. Para lograr que el suministro de calor sea más uniforme (adiabático) el catalizador se dispone en los tres reactores de modo irregular: en el primer reactor, contando por el curso de la materia prima se coloca la mínima cantidad de catalizador, y en el último, la máxima. En resumen, la profundidad general de la aromatización depende de la correcta distribución del catalizador entre los reactores. La relación de la carga del catalizador según la bibliografía puede ser como sigue: 1:2:4; 15:35:50; 1:3:7; etc.

#### **4.5 SEPARACIÓN DEL PRODUCTO:**

Para separar el tolueno se utilizan los siguientes procesos:

1. Destilación de azeótropo: Al añadir sustancias auxiliares muy polares, la destilación de azeótropo permite la fácil separación de los alcanos y los cicloalcanos en forma de azeótropos de punto de ebullición inferior. Es económica sólo cuando el contenido de aromáticos es superior al 90%, es decir, cuando sólo hay que separar pequeñas cantidades de no aromáticos.

2. Destilación extractiva: También para separar aromáticos de no aromáticos.

3. **Extracción líquido/líquido:** Los aromáticos de una mezcla se pueden extraer simultáneamente y de concentraciones muy diferentes. Como ejemplo de la efectividad de una extracción con disolvente, mostramos los resultados teóricos de la separación de un hidroformado catalítico, que contiene 10% de benceno, 27% de tolueno y 18% de xilenos, en la que se pueden alcanzar los siguientes rendimientos:

\*Benceno: 99.9%

\*Tolueno: 98.5%

\*Xilenos: 95%.



## 5. DISEÑO DE LOS REACTORES Y BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA:

El catalizador que se utiliza para la producción de tolueno por hidroformado catalítico es a base de óxido de molibdeno en tabletas. Las siguientes son las características de dicho catalizador:

Composición en % másico:

Óxido de molibdeno: 84.3

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 13

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0.13

Na<sub>2</sub>O : 0.88

Densidad : 2800 Kg/m<sup>3</sup>

Índice de actividad: 48

Índice de estabilidad : 51.5

Diámetro de partícula : 4 mm

Porosidad : 0.47

**Cálculo del parámetro *a* :**

$$a = \frac{2 * b_o}{At * r_c * (1 - f) * P_o}$$

$$b_o = \frac{G * (1 - f)}{r_c * g_c * D_p * f^3} * \left( \frac{150 * (1 - f) * m}{D_p} + 1.756 \right)$$

$$G = \frac{m}{At}$$

$$m = 16249.52 \text{ lb} / \text{hr}$$

$$At = 2.96 \text{ pies}^2$$

$$G = 5489.7027 \text{ lb} / \text{hr} * \text{pies}^2$$

$$b_o = 0.2893 \text{ lbf} / \text{pies}^3$$

$$a = 6.8242e - 8 \text{ lb}^{-1}$$

La masa que se utilizó de alimentación fue la obtenida para una conversión de 0.8 en el balance de cálculos de acuerdo a la termodinámica.

### Cálculo del flujo volumétrico:

Para este cálculo se utilizó la ecuación de Peng-Robinson; los valores obtenidos se muestran a continuación:

Sustancia	a''	b	q <sub>PR</sub>	Videal	Vreal
Heptano	27.015	0.11	17.718	122.11	119.1378
Metilciclohexano	29.34	0.106	23.431	130.6	126.7260
Tolueno	26.51	0.093	21.688	55.6	53.3148
hidrógeno	0.26	0.017	0.2066	0	0

Se calcula el volumen de la mezcla, como ideal debido al comportamiento que se puede observar en la tabla anterior:

$$V = \sum x_i * v_i$$

$$V = 110.9518 m^3 / hr$$

### Balance de energía:

Teniendo en cuenta la magnitud del calor de reacción, el tratamiento corresponde a reactores no isotérmicos, para lo cual se hace necesario el siguiente tratamiento:

1. Se fija un valor de conversión ( de cero a uno).
2. Se calcula la temperatura de salida del reactor por medio del balance de energía:

$$T = T_o + x * \left( \frac{-\Delta H_{rxn}(T)}{\sum q_i * C_{pi}} \right)$$

El calor de reacción se calcula con bases en las propiedades termodinámicas de la mezcla reaccionante, y su valor es:

$$\Delta H_{rxn}(TR) = 205100 \text{ J/mol}$$

$$\sum q_i * C_{pi} = 660.73 \text{ J/mol} * K$$

La siguiente es la tabla de resultados del balance de energía:

X	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
T (K)	750	718.9	687.9	656.9	625.8	594.8	563.7	532.7	501.7	470.7	439.6

Como puede observarse de la tabla anterior la conversión máxima posible estaría alrededor del 40%, pues un posterior aumento reduciría tanto la temperatura que no permitiría la reacción. Por esta razón, deben ser utilizados varios reactores en serie, para obtener conversiones menores al 40% en cada uno y, separados por hornos que calienten las sustancias, al ingreso de cada reactor, a la temperatura óptima de 750K.

## DISEÑO DE LOS REACTORES

El diseño de los reactores se llevó a cabo con la ayuda de POLYMAT, ya que es necesario resolver un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas. Las ecuaciones utilizadas, las tablas de resultados y las gráficas (en el anexo) para cada reactor, se muestran a continuación:

ECUACIONES DE DISEÑO PARA EL REACTOR 1:

$$d(p)/d(w) = -(\alpha/2) * (p_0 * p_0 / p) * (t/t_0) * (1+3*x)$$

$$d(x)/d(w) = ((k * c_{ao} / v_0) * ((1-x)/(1+3*x)) * ((1-x)/(1+3*x)) * (p/p_0) * (p/p_0) * (t_0/t) * (t_0/t)) -$$

$$((x * f_{ao} + f_{bo}) * (3 * x * f_{ao} + f_{co}) / (k_c * v_0 * v_0 * (1+3*x) * (1+3*x))) * (p/p_0) * (p/p_0) * (t_0/t) * (t_0/t)$$

$$\alpha = 6.8242e-8; \quad p_0 = 30916; \quad t_0 = 750$$

$$c_{ao} = 0.2990; \quad v_0 = 110.9518$$

$$f_{ao} = 33.17; \quad f_{bo} = 13.2; \quad f_{co} = 0$$

$$R = 8.314; \quad k_{c2} = 8886110.52; \quad t_2 = 840$$

$$t = t_0 + ((x * (-205100)) / 660.73)$$

$$k = 7600 * \exp(-60696 / (R * t))$$

$$k_c = k_{c2} * \exp((205100/R) * ((1/t_2) - (1/t)))$$

$$w(0) = 0; \quad p(0) = 30916; \quad x(0) = 0$$

$$w(f) = 6000$$

## TABLA DE RESULTADOS PARA EL REACTOR 1

w	x	p	t
0	0	30916	750
300	0.14847630	30915.612	703.91084
600	0.20450078	30915.161	686.52004
900	0.23966917	30914.682	675.60328
1200	0.26501817	30914.183	667.73461
1500	0.28447196	30913.671	661.69585
1800	0.29987926	30913.149	656.91321
2100	0.31226602	30912.619	653.06818
2400	0.32227672	30912.082	649.96072
2700	0.33036139	30911.540	647.45112
3000	0.33686310	30910.994	645.4329
3300	0.34206026	30910.445	643.81963
3600	0.34618674	30909.894	642.53871
3900	0.34944137	30909.340	641.52842
4200	0.35199263	30908.784	640.73648
4500	0.35398175	30908.228	640.11902
4800	0.3555255	30907.67	639.63982
5100	0.35671908	30907.112	639.26932
5400	0.35763906	30906.553	638.98374
5700	0.35834643	30905.994	638.76417

De la tabla anterior se elige una conversión de 0.35, para la cual se requiere lo siguiente:

W=4050 lb de catalizador;

P=30905.4 lb/pies<sup>2</sup>;

T1= 638.596 K.

Balance de materia para el primer reactor:

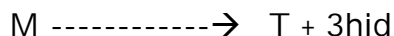


Tabla estequiométrica:

Reactivo	Inicio (Kmol/hr)	Cambio	Final	Total (X=0.35)
M	Fom=33.17	-33.17*X	33.17*(1-X)	21.56
H	Foh=29	0*33.17*X	29	29.0
T	Fot=13.2	1*33.17*X	13.2+33.17*X	24.81
hid	Fohid=0	3*33.17*X	0+3*33.17*X	34.83

Se calcula el nuevo flujo volumétrico de entrada al segundo reactor:  $V_0=V_2$

$$V_1=V_0*(1+3*X)*(T_1/T_0); \quad V_1=193.66 \text{ m}^3/\text{hr}$$

$$V_2=V_1*(750K/T_1); \quad V_2=227.66 \text{ m}^3/\text{hr}$$

## ECUACIONES DE DISEÑO PARA EL REACTOR 2

$$d(p)/d(w)=-(\alpha/2)*(p_0*p_0/p)*(t/t_0)*(1+3*x)$$

$$d(x)/d(w)=((k*cao/v_0)*((1-x)/(1+3*x))*((1-x)/(1+3*x))*(p/p_0)*(p/p_0)*(t_0/t)*(t_0/t))-$$

$$((x*f_{ao}+f_{bo})*(3*x*f_{ao}+f_{co})/(k_c*v_0*v_0*(1+3*x)*(1+3*x)))*(p/p_0)*(p/p_0)*(t_0/t)*(t_0/t)$$

$$\alpha=6.8242e-8; \quad p_0=30905.4; \quad t_0=750$$

$$cao=0.095; \quad v_0=227.66$$

$$f_{ao}=21.56; \quad f_{bo}=24.81; \quad f_{co}=34.83$$

$$R=8.314; \quad k_c=8886110.52; \quad t_2=840$$

$$t=t_0+((x*(-205100))/660.73)$$

$$k=7600*\exp(-60696/(R*t))$$

$$k_c=k_c*\exp((205100/R)*((1/t_2)-(1/t)))$$

$$w(0)=0; \quad p(0)=30916; \quad x(0)=0$$

$$w(f)=6000$$

## TABLAS DE RESULTADOS PARA EL REACTOR 2

w	x	p	t
0	0	30905.4	750
825	0.09082136	30904.415	721.80776
1650	0.13633087	30903.300	707.68096
2475	0.16705826	30902.112	698.14274
3300	0.19019595	30900.874	690.96047
4125	0.20863883	30899.597	685.23554
4950	0.22384886	30898.291	680.51413
5775	0.23666901	30896.959	676.53457
6600	0.24763092	30895.607	673.13184
7425	0.25709311	30894.238	670.19464
8250	0.26531084	30892.853	667.64374

9075	0.27247437	30891.455	665.42007
9900	0.27873141	30890.047	663.47780
10725	0.28420071	30888.628	661.78005
11550	0.28898072	30887.201	660.29627
12375	0.29315502	30885.767	659.00051
13200	0.29679598	30884.326	657.87030
14025	0.29996708	30882.880	656.88595
14850	0.30272452	30881.429	656.03000
15675	0.30511827	30879.974	655.28695
16500	0.30719288	30878.515	654.64296

De la tabla anterior se elige una conversión de 0.26, para la cual se requiere lo siguiente:

W=8062 lb de catalizador;

P=30881.2 lb/pies<sup>2</sup>;

T1= 655.88 K.

Balance de materia para el primer reactor:

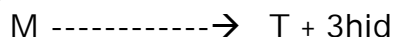


Tabla estequiométrica:

Reactivo	Inicio (Kmol/hr)	Cambio	Final	Total (X=0.26)
M	Fom=21.56	-21.56*X	21.56*(1-X)	15.95
H	Foh=29	0*21.56*X	29	29.0
T	Fot=24.81	1*21.56*X	24.81+21.56*X	30.42
hid	Fohid=34.83	3*21.56*X	34.83+3*21.56*X	51.65

Se calcula el nuevo flujo volumétrico de entrada al tercer reactor:  $V_0=V_2$

$$V_1=V_0*(1+3*X)*(T_1/T_0); \quad V_1=354.38 \text{ m}^3/\text{hr}$$

$$V_2=V_1*(750K/T_1); \quad V_2=405.23 \text{ m}^3/\text{hr}$$

## ECUACIONES DE DISEÑO PARA EL REACTOR 3

$$d(p)/d(w) = -(\alpha/2) * (p_0 * p_0 / p) * (t/t_0) * (1+3*x)$$

$$d(x)/d(w) = ((k * c_{ao} / v_0) * ((1-x)/(1+3*x)) * ((1-x)/(1+3*x)) * (p/p_0) * (p/p_0) * (t_0/t) * (t_0/t)) -$$

$$((x * f_{ao} + f_{bo}) * (3 * x * f_{ao} + f_{co}) / (k_c * v_0 * v_0 * (1+3*x) * (1+3*x))) * (p/p_0) * (p/p_0) * (t_0/t) * (t_0/t)$$

$$\alpha = 6.8242e-8; \quad p_0 = 30881.2; \quad t_0 = 750$$

$$c_{ao} = 0.039; \quad v_0 = 405.23$$

$$f_{ao} = 15.95; \quad f_{bo} = 30.42; \quad f_{co} = 51.65$$

$$R = 8.314; \quad k_{c2} = 8886110.52; \quad t_2 = 840$$

$$t = t_0 + ((x * (-205100)) / 660.73)$$

$$k = 7600 * \exp(-60696 / (R * t))$$

$$k_c = k_{c2} * \exp((205100/R) * ((1/t_2) - (1/t)))$$

$$w(0) = 0; \quad p(0) = 30881.2; \quad x(0) = 0$$

$$w(f) = 30000$$

## TABLAS DE RESULTADOS PARA EL REACTOR 3

w	x	p	t
0	0	30881.200	750
1500	0.04897025	30879.512	734.79894
3000	0.08084516	30877.671	724.90451
4500	0.10463283	30875.726	717.52048
6000	0.12363514	30873.703	711.62189
7500	0.13944993	30871.618	706.71276
9000	0.15297674	30869.480	702.51384
10500	0.16477360	30867.299	698.85192
12000	0.17521125	30865.078	695.61193
13500	0.18454854	30862.825	692.71351
15000	0.19297367	30860.541	690.09823
16500	0.20062780	30858.230	687.72227
18000	0.20761962	30855.895	685.55191
19500	0.21403466	30853.538	683.56059
21000	0.21994156	30851.160	681.72701
22500	0.22539634	30848.764	680.03377
24000	0.23044539	30846.351	678.46647
25500	0.23512769	30843.923	677.01302

27000	0.23947639	30841.480	675.66312
28500	0.24352002	30839.023	674.40792
30000	0.24728338	30836.554	673.23972

De la tabla anterior se elige una conversión de 0.2, para la cual se requiere lo siguiente:

W=16500 lb de catalizador;

P=30836.6 lb/pies<sup>2</sup>;

T1= 673.24 K.

Balance de materia para el primer reactor:

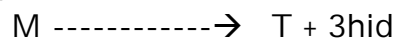


Tabla estequiométrica:

Reactivo	Inicio (Kmol/hr)	Cambio	Final	Total (X=0.26)
M	Fom=15.95	-15.95*X	15.95*(1-X)	12.76
H	Foh=29	0*15.95*X	29	29.0
T	Fot=30.42	1*15.95*X	30.42+15.95*X	33.61
hid	Fohid=51.65	3*15.95*X	51.65+3*15.95*X	61.22

$$X_{\text{global}} = (F_{\text{ent}} - F_{\text{sal}}) / F_{\text{ent}}$$

$$X_{\text{global}} = (33.17 - 12.76) / 33.17$$

$$X_{\text{global}} = 0.62$$



## **6. PREDISEÑO MECÁNICO:**

En esta sección se desea especificar las dimensiones del reactor, como lo son el espesor de pared del reactor, material de construcción apropiado, longitud del reactor, distribución de cantidad de catalizador para cada tubo del aparato de reacción, además de los aspectos relacionados con mantenimiento del equipo, accesorios necesarios y amortización.

Los aparatos más complejos por la estructura en las instalaciones de hidroformado catalítico son los del bloque de reactores, o sea, los reactores, los hornos y los intercambiadores de calor. Todos los aparatos de este bloque trabajan en las condiciones de alta presión y la mayoría lo hacen a alta temperatura.

Sobre la sección de separación se puede decir que es imposible obtener Tolueno a partir de la mezcla de cicloalcanos, alcanos y el aromático por fraccionamiento ordinario, ya que estos forman mezclas azeotrópicas. Actualmente, para la separación de Tolueno se recurre a la extracción líquido-líquido

### **6.1.DIMENSIONES DE LOS REACTORES**

#### **Tabla 2. Dimensiones del reactor adiabático número 1.**

Reactor multitubos (tubos y coraza):

Dimensión	Plg	m
Diámetro exterior de coraza	39.81	1.0112
Diámetro interior de coraza	39	0.9906
Diámetro exterior de tubos	1.5	0.0381
Diámetro interior de tubos	1.26	0.0320
Espesor de tubos	0.120	0.0031

Número de tubos: 341

Área transversal de la coraza:  $0.7707 \text{ m}^2$

Área transversal de los tubos:  $341 \cdot (8.064 \cdot 10^{-4}) = 0.275 \text{ m}^2$

Con lo cual se comprueba que el número de tubos propuesto si se pueden ubicar dentro de la coraza.

Cálculo del volumen de reacción:

$$V_{\text{cat}} = W / \rho_c$$

Donde:

$W = 1837.05 \text{ Kg cat.}$

$\rho_c = 2800 \text{ Kg cat/m}^3 \text{ cat}$

$$V_{\text{cat}} = 0.6161 \text{ m}^3 \text{ cat}$$

Ahora se calcula el volumen total de reacción:

$$V = V_{\text{cat}} / (1 - e) = 1.2379 \text{ m}^3$$

Con los valores anteriores se calcula la longitud de los tubos:

$$L = V / (N_t \cdot A_T)$$

Donde:

L: Longitud de los tubos

V: Volumen de reacción

$N_t$ : Número de tubos

$A_T$ : Área transversal por tubo

$$L = 1.2379 / (341 * 8.0645e-4)$$

$$L = 4.5015 \text{ m}$$

La longitud para la construcción se tomará como 5 m. Con esta longitud, el volumen corregido es 1.375 m<sup>3</sup>.

El peso de catalizador correspondiente es definido por la siguiente expresión:

$$W = (1-e) * V * \rho_c$$

$$W = 2040.5 \text{ Kg}$$

Para cada tubo:  $W_t = 5.9839 \text{ Kg / tubo}$

El peso original de catalizador corresponde a 1837.05 Kg, lo que equivale a un sobredimensionamiento del 9.9%.

### **Resumen del Diseño del Reactor 1.**

Material de construcción: Acero Inoxidable AISI 302.

Material aislante: Fibra de vidrio revestida de papel.

<b>Dimensión</b>	<b>Valor</b>
Longitud de los tubos	5.m
Espesor del tubo	0.0031 m
Peso de catalizador por tubo	5.9839 Kg
Espesor del aislante	0.06 m

**Tabla 2. Dimensiones del reactor adiabático número 2.**

Reactor multitubos (tubos y coraza):

Dimensión	Plg	m
Diámetro exterior de coraza	39.81	1.0112
Diámetro interior de coraza	39	0.9906
Diámetro exterior de tubos	1.5	0.0381
Diámetro interior de tubos	1.26	0.0320
Espesor de tubos	0.120	0.0031

Número de tubos: 341

Área transversal de la coraza: 0.7707 m<sup>2</sup>

Área transversal de los tubos: 341\*(8.064e-4)=0.275 m<sup>2</sup>

Con lo cual se comprueba que el número de tubos propuesto si se pueden ubicar dentro de la coraza.

Cálculo del volumen de reacción:

$$V_{\text{cat}} = W / \rho_c$$

Donde:

$W = 3656.86 \text{ Kg cat.}$

$\rho_c = 2800 \text{ Kg cat/m}^3 \text{ cat}$

$$V_{\text{cat}} = 1.3060 \text{ m}^3 \text{ cat}$$

Ahora se calcula el volumen total de reacción:

$$V = V_{\text{cat}} / (1 - e) = 2.4642 \text{ m}^3$$

Con los valores anteriores se calcula la longitud de los tubos:

$$L = V / (N_t * A_T)$$

Donde:

L: Longitud de los tubos

V: Volumen de reacción

$N_t$ : Número de tubos

$A_T$ : Área transversal por tubo

$$L = 2.4642 / (341 * 8.0645e-4)$$

$$L = 8.96 \text{ m}$$

La longitud para la construcción se tomará como 10 m. Con esta longitud, el volumen corregido es 2.75 m<sup>3</sup>.

El peso de catalizador correspondiente es definido por la siguiente expresión:

$$W = (1-e) * V * \rho_c$$

$$W = 4080.99 \text{ Kg}$$

Para cada tubo:

$$W_t = 11.97 \text{ Kg /tubo}$$

El peso original de catalizador corresponde a 3656.86 Kg, lo que equivale a un sobredimensionamiento del 10.4%.

### **Resumen del Diseño del Reactor 2.**

Material de construcción: Acero Inoxidable AISI 302.

Material aislante: Fibra de vidrio revestida de papel.

<b>Dimensión</b>	<b>Valor</b>
Longitud de los tubos	10.m
Espesor del tubo	0.0031 m
Peso de catalizador por tubo	11.97 Kg
Espesor del aislante	0.06 m

**Tabla 3. Dimensiones del reactor adiabático número 3.**

Reactor multitubos (tubos y coraza):

Dimensión	Plg	m
Diámetro exterior de coraza	39.81	1.0112
Diámetro interior de coraza	39	0.9906
Diámetro exterior de tubos	1.5	0.0381
Diámetro interior de tubos	1.26	0.0320
Espesor de tubos	0.120	0.0031

Número de tubos: 341

Área transversal de la coraza: 0.7707 m<sup>2</sup>

Área transversal de los tubos: 341\*(8.064e-4)=0.275 m<sup>2</sup>

Con lo cual se comprueba que el número de tubos propuesto si se pueden ubicar dentro de la coraza.

Cálculo del volumen de reacción:

$$V_{\text{cat}} = W / \rho_c$$

Donde:

$W = 7484.27 \text{ Kg cat.}$

$\rho_c = 2800 \text{ Kg cat/m}^3 \text{ cat}$

$$V_{\text{cat}} = 2.6730 \text{ m}^3 \text{ cat}$$

Ahora se calcula el volumen total de reacción:

$$V = V_{\text{cat}} / (1 - e) = 5.0433 \text{ m}^3$$

Con los valores anteriores se calcula la longitud de los tubos:

$$L = V / (N_t \cdot A_T)$$

Donde:

L: Longitud de los tubos

V: Volumen de reacción

$N_t$ : Número de tubos

$A_T$ : Área transversal por tubo

$$L = 5.0433 / (341 \cdot 8.0645 \cdot 10^{-4})$$

$$L = 18.3393 \text{ m}$$

La longitud para la construcción se tomará como 20 m. Con esta longitud, el volumen corregido es 5.50 m<sup>3</sup>.

El peso de catalizador correspondiente es definido por la siguiente expresión:

$$W = (1 - e) \cdot V \cdot \rho_c$$

$$W = 8161.9837 \text{ Kg}$$

Para cada tubo:

$$W_t = 23.9354 \text{ Kg / tubo}$$

El peso original de catalizador corresponde a 7484.27 Kg, lo que equivale a un sobredimensionamiento del 8.3%.

### Resumen del Diseño del Reactor 3.

Material de construcción: Acero Inoxidable AISI 302.

Material aislante: Fibra de vidrio revestida de papel.

Dimensión	Valor
Longitud de los tubos	20.m
Espesor del tubo	0.0031 m
Peso de catalizador por tubo	23.9353 Kg
Espesor del aislante	0.06 m

### Aislamiento térmico de los reactores.

En particular, aunque la resistencia de conducción aumenta al agregar aislante, la resistencia de convección disminuye debido al aumento del área de la superficie exterior.

Para evaluar, que radio mínimo se necesita con el fin de que la resistencia total sea la máxima, se tiene el radio crítico evaluado así:

$$r_{cr} = k / h$$

Donde:

$r_{cr}$ : Radio crítico.

k: Conductividad térmica del aislante.

h: Coeficiente convectivo del medio circundante a la superficie.

Por debajo del radio crítico el aislante no es efectivo, mientras que por encima de este valor las pérdidas de calor disminuyen. Para utilizar la fórmula del  $r_{cr}$  se deben tener en cuenta las siguientes suposiciones:

- Las propiedades son constantes para el aislante.
- Sólo existe transferencia unidimensional de calor en la dirección radial.



- Intercambio por radiación despreciable entre la superficie externa del aislante y los alrededores.
- Condiciones de estado estable.

Para aire atmosférico, se sugiere un coeficiente convectivo promedio de  $10.0 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$

Teniendo en cuenta la tabla A.3 del Incropera, se puede seleccionar como material de asilamiento la **fibra de vidrio revestida de papel**, cuyas propiedades son:

Densidad:  $40 \text{ Kg} / \text{m}^3$

Conductividad térmica:  $0.035 \text{ W} / (\text{m}\cdot\text{K})$

Reemplazando los valores anteriormente especificados, se tiene:

$$r_{cr} = 0.0035 / 10$$

$$r_{cr} = 0.0035 \text{ m}$$

El espesor del aislante debe ser superior al valor crítico calculado, por lo tanto arbitrariamente se selecciona un valor de 6 cm.

## 6.2 SELECCIÓN DE MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN:

Con base en los requerimientos mencionados hasta ahora, se selecciona como material de construcción el acero inoxidable tipo AISI 302<sup>6</sup> por dos motivos:

- ✚ Se necesita un material inoxidable debido a la alta composición de vapor que contiene la mezcla reaccionante.
-

- Del apéndice B del libro de Beer , se tiene para el AISI 302:

Esfuerzo último: 860 MPa

Para tubo de DI = 0.03048 m

$P_{atm}$  a las condiciones de Manizales: 0.77 atm

Presión de operación:  $P_{man} = 1.48$  Mpa

- El espesor de los tubos debe ser analizado desde el punto de vista del peso de catalizador que va a soportar el tubo.

### 6.2.1. ESPESOR ADECUADO DE LOS TUBOS

#### **Esfuerzos en recipientes de presión de pared delgada**

En los recipientes de pared delgada, sus paredes oponen poca resistencia a la flexión, por lo que puede suponerse que las fuerzas internas ejercidas son tangentes a la superficie del recipiente.

A partir de la condición de pared delgada, la cual se cumple para los tubos ya que su diámetro es pequeño (1.17 plg), se llega a la siguiente ecuación la cual se cumple para recipientes cilíndricos:

$$a = (p \cdot r) / t$$

Donde:

a: Esfuerzo último (unidades de presión)

p: Presión manométrica de operación.

r: Radio interno del tubo

t: Espesor mínimo necesario del tubo.

### 6.2.2. CAUSAS DE DETERIORO DEL MATERIAL

#### **Ataque por hidrógeno:**

El hidrógeno atómico se difundirá hacia las redes cristalinas de los metales y pasará a través de éstas causando daño, el cual se conoce como ataque por hidrógeno. Los

metales sujetos al ataque por hidrógeno son los aceros inoxidables al carbono, de baja aleación, ferríticos y martensíticos, incluso a temperaturas por debajo de la ambiente y a la presión atmosférica. Las fuentes de hidrógeno en el procesamiento de hidrocarburos incluyen las siguientes:

- El hidrógeno atómico naciente liberado en las superficies metálicas por las reacciones químicas entre el medio ambiente del proceso y el metal (reacciones de corrosión o de protección catódica).
- El hidrógeno atómico naciente liberado por una reacción del proceso, como la desulfurización catalítica.
- La disociación de gas hidrógeno molecular bajo presión en las superficies metálicas del recipiente.

### **Tipos de daño.**

El ataque por hidrógeno se caracteriza por tres tipos de daños, como sigue:

- Los esfuerzos internos con aquebradización acompañante:  
Pueden ser sólo temporales, durante la operación. La aquebradización es causada por la presencia de hidrógeno atómico dentro de las redes cristalinas del metal, regresando la ductilidad una vez que se elimina la fuente de difusión de hidrógeno.
- Formación de ampollas y otras formas de fluencia local :  
El hidrógeno atómico difundido se combina para formar gas hidrógeno molecular en todos los vacíos hasta que se tiene por resultado fluencia o agrietamientos locales.
- Descarburización y formación de fisuras:

El hidrógeno que se difunde se combina químicamente con el carbono de los carburos de hierro de los aceros, para formar metano, a presiones parciales de hidrógeno por encima de 100 psia y temperaturas de 430 a 675 °F.

## 7. EQUIPOS ADICIONALES:

### 7.1 INTERCAMBIADORES:

#### Condiciones del proceso requeridas:

Por comodidad nombraremos con letras mayúsculas las propiedades correspondientes al fluido caliente y con letras minúsculas las del fluido frío.

Las condiciones de proceso requeridas son:

$T_1, t_1$ : temperatura de entrada al intercambiador (K)

$T_2, t_2$ : temperatura de salida del intercambiador (K)

$W, w$ : peso del fluido caliente (lb/h)

$C_p$ : calor específico (BTU/lb°F)

$S$ : gravedad específica (adimensional)

$\mu$ : viscosidad (lb/pie h)

$k$ : conductividad térmica (BTU / (h)(pie<sup>2</sup>) (°F/pie)

$R_d$ : factor de obstrucción combinado (h) (pie<sup>2</sup>) (°F) / BTU

$\Delta P$ : caída de presión (lb/plg<sup>2</sup>)

Para el intercambiador se deben conocer los siguientes datos:

#### CORAZA

DI: diámetro interno (plg)

Espaciado de los deflectores

Pasos

#### TUBOS

Numero y longitud

DE: diámetro exterior

BWG

Arreglo de pasos

1. balance de calor:

$$Q = WC(T_1 - T_2) = wc(t_2 - t_1)$$

2. diferencia de temperatura verdadera:

$$\Delta t = MLDT * Ft$$

donde MLDT corresponde al promedio medio logarítmico de temperaturas de servicio y proceso así:

$$MLDT = (T_1 - t_2) - (T_2 - t_1) / \ln [(T_1 - t_2) / (T_2 - t_1)]$$

El  $Ft$  que es el factor de diferencia de temperatura se obtiene de una gráfica que correlaciona dos parámetros que son:

$$R = T_1 - T_2 / t_2 - t_1 = wc / WC$$

$$S = t_2 - t_1 / T_1 - T_2$$

Las gráficas que indican el valor de  $Ft$  según el tipo de intercambiador a diseñar se pueden encontrar en nuestro libro de referencia para el diseño de este dispositivo, allí encontramos que el valor de  $Ft$  no es superior a 1.0 pero para el diseño este factor de diferencia de temperatura debe ser mayor a 0.85.

3. suponer un coeficiente total de diseño  $U_D$  tomado de alguna referencia de acuerdo al servicio de intercambio de calor, en nuestro caso es calentamiento con fluido caliente vapor de agua y fluido frío fracción de nafta virgen con un rango de 50 – 100 en  $U_D$  total

4. cálculo del área de transferencia de calor:

$$A = Q / U_D \Delta t$$

5. el número de tubos:

$$N^{\circ} \text{ tubos} = A / L a''$$

Donde  $a''$  = superficie externa por pie lineal determinada según tablas de acuerdo a el diámetro exterior de los tubos

L = longitud de los tubos

6. con el número de tubos se determina la disposición de los espejos de tubos de acuerdo al arreglo de los tubos sea en cuadro o triangular, así definir el número de pasos necesarios con respecto a el numero de tubos y estandarizar la cantidad.

7. con el nuevo numero de tubos corregir el área y el coeficiente total de diseño con las ecuaciones ya mostradas.

8. ubicamos los fluidos, en nuestro caso el fluido de servicio, el vapor de agua tiene la desventaja de provocar corrosión, para controlar ésta es recomendable enviar por tubos este fluido y por tubos además porque generaría mas presión por manejar mas flujo másico en comparación con el flujo másico de la fracción de nafta virgen (que sería enviada por la coraza).

9. realizar el análisis por los tubos con el coeficiente de película hio ,

- primero con el cálculo de área de flujo  $a_t$  con:

$$a_t = a'_t N_t / N_{\text{pasos}}$$

donde  $a'_t$  es el ara de flujo por tubo tomado de tablas con valores para tubos de acuerdo a el DE y BWG,  $N_t$  es el número d tubos y  $N_{\text{pasos}}$  es el número de pasos.

- Masa velocidad,  $G_t = w a_t$
- Número de Reynolds,  $Re = D G_t / \mu$  con D: diámetro interior de los tubos y  $\mu$  viscosidad del fluido por tubos a temperatura media

- Jh: constante calórica adimensional tomada de la gráfica que correlaciona Re con L/D
- hi: coeficiente de transferencia de calor para fluido dentro de los tubos

$$hi = Jh k/D (c\mu / k)^{1/3} \phi_t$$

Con c: capacidad calorífica calculada a temperatura media del fluido y  $\phi_t = (\mu / \mu_w)^{0.14}$  que generalmente es igual a 1

- hio de:

$$hio / \phi_t = hi / \phi_t * DI / DE$$

10. realizar análisis por coraza con el coeficiente de película ho:

- area de flujo  $a_s = DI * C'B / Pt$

donde C' sección libre entre tubos, B espaciado de los deflectores y Pt espaciado de los tubos.

- Masa velocidad,  $Gt = w a_s$
- De :

$$De = 4 * \text{área libre} / \text{perímetro húmedo}$$

- Re con :  $Re = De * Gs / \mu$
- Jh con el Re obtenido
- ho de :  $ho = Jh k / D (c\mu/k)^{1/3} \phi_s$

11. coeficiente total limpio  $Uc$  :

$$Uc = hio*ho / hio + ho$$

12. factor de obstrucción  $Rd$ :

$$Rd = Uc - UD / Uc*UD$$

Si el coeficiente de obstrucción iguala o excede el factor de obstrucción requerido, el siguiente paso es el cálculo de caídas de presión, tanto en coraza como en tubos;

en donde la caída de presión debe ser menor que la permitida normalmente al trabajar con gases por coraza como en este caso, la caída de presión permitida es de  $2 \text{ lb} / \text{plg}^2$  y por tubos gases (vapor de agua) es  $2 \text{ lb} / \text{plg}^2$ .

La corriente efluente del precalentador es mezclada con vapor sobrecalentado para luego entrar al reactor 1.

## **7.2 HORNOS TUBULARES:**

Estos hornos están destinados para calentar la mezcla reaccionante que sale de los reactores 1 y 2, hasta la temperatura de 750 K ( que es la temperatura de alimentación óptima para cada reactor), a costa del calor desprendido durante la quema de combustible.

De ordinario, los hornos tubulares tienen dos cámaras: de radiación y de convección. En la cámara de radiación se disponen los quemadores en los cuales se quema el combustible y los tubos radiantes que reciben el calor de radiación. Los gases de escape desde la cámara de radiación entran en la cámara de convección. Aquí se encuentran los tubos de convección que reciben el calor de los gases de escape que salen de la cámara de radiación con una temperatura de hasta  $950^{\circ}\text{C}$ . Los hornos tubulares se clasifican ateniéndose a las siguientes características:

- ✚ Potencia térmica útil.
- ✚ Rendimiento, o sea, cantidad de producto calentado por unidad de tiempo.
- ✚ Empleo tecnológico, particularidades estructurales.



### **Diseño de los hornos para acondicionamiento de la mezcla reaccionante (método de Lobo y Evans):**

Se realiza un balance de calor para la mezcla que sale del primer reactor entre  $T_1 = 638.6\text{K}$  y  $T_2 = 750\text{K}$ , para las siguientes masas:

- $F_m = 21.56\text{Kmol/hr}$
- $F_h = 29\text{Kmol/hr}$
- $F_t = 24.81\text{Kmol/hr}$
- $F_{hid} = 34.83\text{Kmol/hr}$

$$Q = \sum F_i * C_{pi} * \Delta T$$

$$Q_m = 21.56 * 300.41 * (750 - 638.6) = 725406.03\text{KJ/hr}$$

$$Q_h = 29 * 313.74 * (750 - 638.6) = 1013568.44\text{KJ/hr}$$

$$Q_t = 24.81 * 214.58 * (750 - 638.6) = 593063.50\text{KJ/hr}$$

$$Q_{hid} = 34.83 * 22.50 * (750 - 638.6) = 87301.4\text{KJ/hr}$$

$$Q = 2419339.37\text{KJ/hr} = 2293091.28\text{Btu/hr}$$

Suponiendo una carga total de 3200000 Btu/hr.

$$Q = Q_{\text{neto}} - Q_G$$

$$Q_{\text{neto}} = Q_F + Q_A - Q_W$$

Donde:

$Q_F$ : Calor liberado por el combustible.

$Q_A$ : Calor sensible del aire desde TR.

$Q_W$ : 2% de  $Q_F$  (pérdidas a través de las paredes).

$Q_G$ : Calor de gases recombustión de salida.

**Información suministrada:**

- Eficiencia : 75%.
- Combustible : Petróleo.
- Valor calorífico petróleo : 17130 Btu/lb.
- Relación de exceso de aire : 17.44lb aire/lb combustible (precalentado a 400°F).
- Vapor para atomizar el combustible : 0.3 lb vapor/ lb combustible.
- Tubos del horno : 3 plg DE, centrados a 8 ½ en una sola hilera.
- Longitud expuesta de los tubos : 8 pies.
- Temperatura del tubo en la sección radiante : 810 K.

El diseño tendrá un flujo promedio de 9400 Btu/hr\*pie<sup>2</sup> en la sección radiante. Este diseño está hecho siguiendo el ejemplo 19.1 del libro “procesos de transferencia de calor de Donald Q. Kern”. Además las propiedades anteriormente reportadas fueron extraídas de dicho ejemplo.

Calor liberado por el combustible  $Q_F$  :

$$Q_F = 3200000 \text{ (Btu/hr)} / 0.75 = 4266666.67 \text{ Btu/hr}$$

Cantidad de combustible utilizado  $W_F$  :

$$W_F = 4266666.67 \text{ (Btu/hr)} / 17130 \text{ Btu/lb} = 249.0757 \text{ lb/hr}$$

Aire requerido (exceso)  $W_A$  :

$$W_A = 17.44 * 249.0757 = 4343.8801 \text{ lb/hr}$$

Vapor de atomización  $W_S$  :

$$W_S = 0.3 * 249.0757 = 74.7227 \text{ lb/hr}$$

Calores involucrados :

$$Q_F = 4266666.67 \text{ Btu/hr}$$

$$Q_A = 4343.8801 \text{ (lb/hr)} * 82 \text{ Btu/lb} = 356198.1682 \text{ Btu/hr (del calentamiento de aire de } 60^\circ\text{F a } 400^\circ\text{F)}$$

Calor de pérdidas por paredes  $Q_W$  :

$$Q_W = 0.002 * Q_F = 85333.33 \text{ Btu/hr}$$

$$Q_{\text{neto}} = (4266666.67 + 356198.1682 - 85333.33) \text{ Btu/hr}$$

$$Q_{\text{neto}} = 4537531.51 \text{ Btu/hr}$$

Luego:

$$Q_G = Q_{\text{neto}} - Q$$

$$Q_G = (4537531.51 - 2293091.28) \text{ Btu/hr} = 2244440.23 \text{ Btu/hr}$$

Superficie por cada tubo A :

$$A = 8 \text{ pies} * 3.1416 * (3/12) \text{ pies} = 6.2832 \text{ pies}^2$$

Número estimado de tubos Nt :

$$Nt = 2293091.28 \text{ (Btu/hr)} / (9400 * 9.163 \text{ Btu/hr}) = 38.8$$

Se supone Nt = 38 tubos

$$A_{cp} / \text{tubo} = 8.5 * 8/12 = 5.67 \text{ pies}^2$$

Razón centro-centro/DE = 2.83;  $a = 0.77$ , sacado de la figura 19.11 del Kern

$$a * A_{cp} / \text{tubo} = 4.3659 \text{ pies}^2$$

$$a * A_{cp} = 165.9 \text{ pies}^2$$

Superficie del refractario:

$$\text{Cabezales} = 2 * 13.5 * 9.3 = 251.1 \text{ pies}^2$$

$$\text{Largueros} = 9.3 * 8 = 74.4 \text{ pies}^2$$

$$\text{Tornallamas} = 6.88 * 8 = 55.04 \text{ pies}^2$$

$$\text{Piso y bóveda} = 2 * 13.5 * 8 = 216 \text{ pies}^2$$

$$A_t = 596.54 \text{ pies}^2$$

$$A_R = A_t - a * A_{cp} = 430.64 \text{ pies}^2 \quad A_R / (a * A_{cp}) = 2.6$$

$$L = (2/3) * \sqrt[3]{8 * 13.5 * 9.3} = 6.68 \text{ pies}$$

Emisividad = 0.489 (figuras 19.12 y 19.13 del Kern)

Factor de intercambio  $\mathfrak{S} = 0.77$  (figura 19.15 del Kern)

$$(\sum Q)/(a * A_{cp} * \mathcal{S}) = 2293091.28(Btu/hr)/165.9 \text{ pies}^2 = 17950.82 Btu/hr * \text{pie}^2$$

Si la temperatura promedio del tubo se estima en 810K (998.33°F) en la sección radiante, de la gráfica 19.14 del Kern, puede obtenerse la temperatura de salida de los gases de combustión.

$$T_G = 1440^\circ\text{F} = 1055\text{K}$$

### 7.3 INTERCAMBIADOR DE CALOR - CONDENSADOR

#### ALGORITMO DE DISEÑO DE UN CONDENSADOR DE UNA MEZCLA DE MULTICOMPONENTES

De igual forma que para el precalentador se necesita fijar unas condiciones iniciales:

Coraza:

DI, espaciado de los deflectores, pasos

Tubos:

Número y longitud, DE, BWG, Paso y número de pasos.

Se determina el rango de condensación teniendo presente que asumimos mezclas ideales lo que indica que la presencia de varios componentes no tiene efecto sobre la conducta de cada una de ellos y que se gobierna por la ley de Raoult y de Dalton.

Para determinar el rango de condensación se debe calcular el punto de burbuja, de rocío y composición de la mezcla

$$P_{\text{burbuja}} = \sum x_i P_i^{\text{Sat}}$$

$$P_{\text{rocío}} = 1 / (\sum y_i / P_i^{\text{Sat}})$$

Para cada caso se hace  $z_i = x_i = y_i$

Donde:

$z_i$  = Composición global

$x_i$  = Composición de la fase líquida;

$y_i$  = Composición de la fase vapor

Para saber en que fase se encuentra la mezcla, se ubica el punto de operación (P,T) en la gráfica de Presión de burbuja y Presión de rocío vs. T.

Si el punto de operación se encuentra por debajo de la línea de rocío se tendrá una fase gaseosa, Si se encuentra por encima de la línea de burbuja se tendrá una fase líquida y si el punto de operación se encuentra entre la líneas de rocío y de burbuja se tendrá una mezcla gas-líquido.

De forma resumida:

Si  $T < T_B$  se encuentra líquido

Si  $T > T_R$  se encuentra vapor

Si  $T_B < T < T_R$  equilibrio líquido vapor

1. balance de Calor:

$$Q = WC(T_1 - T_2) = wc(t_2 - t_1)$$

Tanto para el fluido de servicio (frío) como el, de proceso (mezcla)

2. calculo de peso molecular promedio
3. carga del calor sensible de condensado
4. porcentaje de sumergencia
5. para el fluido de proceso (mezcla caliente): coraza:
  - numero de tubos que no se sumergen en el condensado
  - carga del condensador
  - suponer un  $h$ = coeficiente promedio de condensación (de película)
  - temperatura de pared del tubo  $t_w = t_a + (h_o / h_{i0} + h_o) (T_v - T_a)$
  - temperatura de película en función de la temperatura promedio y de pared del tubo.
  - propiedades: conductividad, peso específico, viscosidad

- con las anteriores propiedades se calcula el coeficiente de condensación con la ayuda de un gráfico que correlaciona estas propiedades.
6. para el fluido de servicio (frío) Tubos:
    - área de flujo
    - carga másica
    - velocidad de flujo
    - coeficiente de transferencia de calor para líquido.
    - calculo de hio
  7. coeficiente total de condensación limpio
 
$$U_c = h_{io} \cdot h_o / h_{io} + h_o$$
  8. superficie limpia requerida para la condensación:
 
$$A_c = q_c / (U_c \Delta t)$$
  9. superficie limpia para el subenfriamiento
  10. superficie total requerida
  11. coeficiente total limpio balanceado
 
$$U_c = Q / (A \Delta t)$$
  12. superficie por pie lineal a”
  13. coeficiente total de diseño  $U_D$
  14. factor de obstrucción
  15. caída de presión.

la corriente del equilibrio líquido vapor entra ahora a otra unidad de separación, la torre de extracción líquido-líquido.

#### **7.4 SEPARACIÓN DEL TOLUENO POR EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO:**

Cuando se tienen mezclas de arenos, ciclohexanos y alcanos, generalmente es imposible obtener los arenos desde esta mezcla, ya que estos forman con los alcanos y

cicloalcanos mezclas azeotrópicas. Actualmente, para la separación de los arenos se recurre a la extracción líquido-líquido.

La extracción con disolventes es uno de los procesos que puede emplearse para concentrar los aromáticos hasta la pureza deseada.

El proceso UDEX que emplea como disolvente una mezcla de dietilenglicol (DEG) y agua, ha sido introducido industrialmente para la separación de aromáticos de alta pureza. La selectividad y solubilidad pueden ser ajustadas para adaptarse al producto de carga cambiando la relación de etilenglicol a agua.

Además las pequeñas diferencias en los puntos de ebullición del metilciclohexano, hexano y tolueno exigen tal gasto de destilación, que no es soportable económicamente.

Existe una diferencia principal con los procesos de destilación extractiva: Mientras en éstos sólo puede presentarse una fase líquida, en la extracción líquido-líquido el disolvente debe ser tan polar porque en todos los pasos el sistema esté constituido por dos fases para hacer la extracción y que permita fácilmente su separación.

Las numerosas variantes de la extracción líquido-líquido se caracterizan todas ellas por el mismo principio de trabajo: en contracorriente. Las columnas de extracción se emplean más que las cascadas, con recipientes de mezclas y separación. Cuando se tiene el primer caso (columnas de extracción), el disolvente se introduce por la parte superior del extractor y la mezcla a separar por el centro. Los no aromáticos abandonan el extractor por su parte extrema superior. Por la parte inferior sale el disolvente con los aromáticos.

Los no aromáticos resultantes de la extracción constituyen el refinado, mientras que los aromáticos, junto con el disolvente son el extracto resultante. El extracto puede elaborarse posteriormente por reextracción seguida de recuperación del disolvente selectivo.

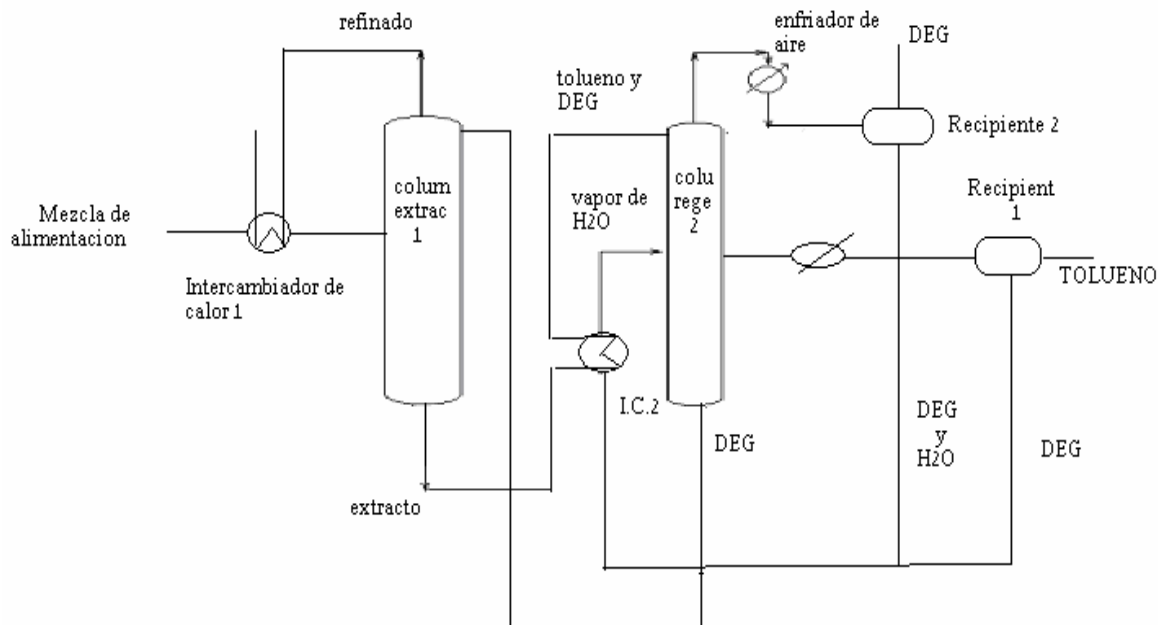
En el proceso de extracción con el DEG se pueden obtener los siguientes resultados de pureza: de TOLUENO 98.5, de Benceno 99.9% y de xilenos 95%.

A continuación se presentan las propiedades principales del DEG:

Contenido de agua en el DEG en %	7%
Densidad $r_{4^{20}}$	1.11
Temperatura de ebullición	135°C
Relación masa disolvente: materia	
Prima:	
Fracción de 62 a 105°C	11:1
Fracción de 105 a 140°C	16:1

### Esquema tecnológico:

En la siguiente figura se representa el esquema tecnológico de la instalación de extracción mediante el DEG:



El aparato principal de la instalación es la columna de extracción provista de platos perforados.



La materia prima entra al intercambiador de calor y luego se introduce en el centro de la columna de extracción 1 a cuya parte superior se suministra la disolución acuosa al 93% de DEG. De la parte superior de la columna 1 sale la disolución de refinado, ésta disolución se enfría en el intercambiador de calor que acondiciona la alimentación. La disolución de TOLUENO en el DEG se dirige desde la parte inferior de la columna 1 hacia la columna 2 de regeneración del DEG por el vapor de agua. A la parte inferior de la columna 2 se alimenta el vapor de agua que se forma en el intercambiador de calor, que acondiciona la alimentación a la columna de regeneración. El vapor de agua desde la parte superior de la columna 2 se condensa en un refrigerador de aire. El condensado pasa a un recipiente en donde se mezcla con DEG fresco, para luego retornar a la columna 2. El DEG regenerado en la columna 2 se suministra para la extracción en la columna 1 y el producto aromático pasa a través de un refrigerador y luego es lavado con agua eliminando el DEG residual. Finalmente el tolueno sale con una pureza de aproximadamente 98.5%.

Los arenos no se extraen totalmente de la materia prima perdiéndose con la fracción de no aromáticos.

#### **Régimen tecnológico del proceso:**

Temperatura, °C	
A la entrada de la materia prima en 1	150
A la entrada del DEG en 1	150
Temperatura, °C	
A la entrada del extracto en 2	125
De la parte superior de 2	85
De la parte inferior de 2	150
Presión, Mpa	
En 1	0.9
En 2	0.14
Kg de vapor de agua/Kg de materia prima de extracción	0.35-0.5
Consumo de agua para el lavado, %	
Del refinado	5
Del extracto	5

## CONCLUSIONES

- ✚ Este tipo de trabajo permite que el estudiante de Ingeniería Química adquiera una concepción más amplia de lo que es un proceso industrial (producción de tolueno), identificando la gran cantidad de complicaciones que se presentan en la ejecución del mismo, tales como: manejo de sistemas de comportamientos reales, información disponible, manejo de paquetes matemáticos por computador y concepción de las dimensiones reales de los equipos diseñados, entre otras.
- ✚ La importancia de este trabajo, también se ve reflejada, en la experiencia adquirida en la búsqueda de fuentes bibliográficas como lo son las revistas, páginas de Internet, libros, patentes, etc. y su correspondiente organización, que son indispensables en la estructura básica del preproyecto.
- ✚ Se logró interrelacionar, en forma productiva, los conocimientos adquiridos durante el desarrollo de materias previamente vistas en la carrera, tales como matemáticas, química, termodinámica, balances de materia y energía, cinética química, operaciones de separación, entre otras; para culminar en el diseño de un proceso industrial.
- ✚ La ejecución de este trabajo está íntimamente relacionada con Diseño de reactores, como quiera que su objetivo principal es diseñar el reactor o sistema de reactores que permita establecer la viabilidad y productividad de un proceso industrial, así como el manejo de variables indispensables para el funcionamiento adecuado del sistema de reactores, como dimensiones adecuadas de los aparatos, manejo de catalizadores y materiales de construcción.
- ✚ El sistema de reactores diseñados presenta las siguientes cualidades:
  - ✓ Cuenta con una relación de catalizador de reactor a reactor de 1:2:4, que es utilizada industrialmente, lo que muestra una semejanza de este diseño con los efectuados para la producción industrial. Además este arreglo permite un

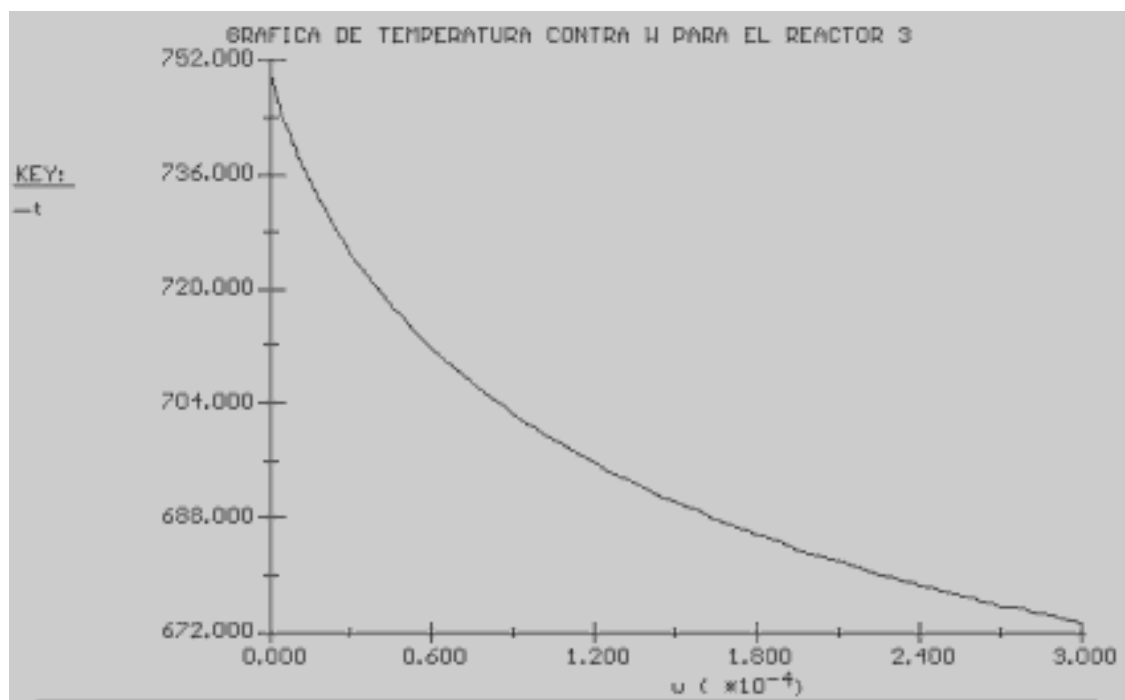
control adecuado de temperatura, ya que la reacción es altamente endotérmica y en fase gaseosa.

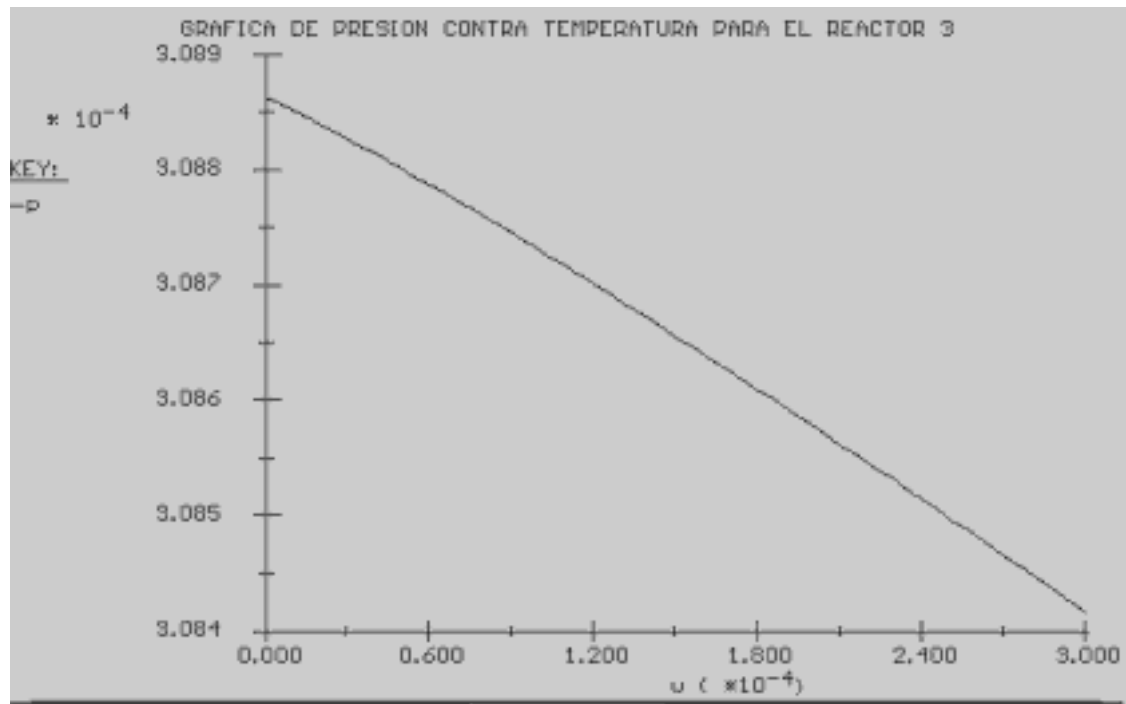
- ✓ El sistema de reactores no se ve afectado considerablemente por la caída de presión, lo cual facilita económicamente la manipulación de las corrientes de salida, para su uso posterior en otros equipos.
- ✓ La conversión global alcanzada por el sistema permite que el proceso sea eficiente.

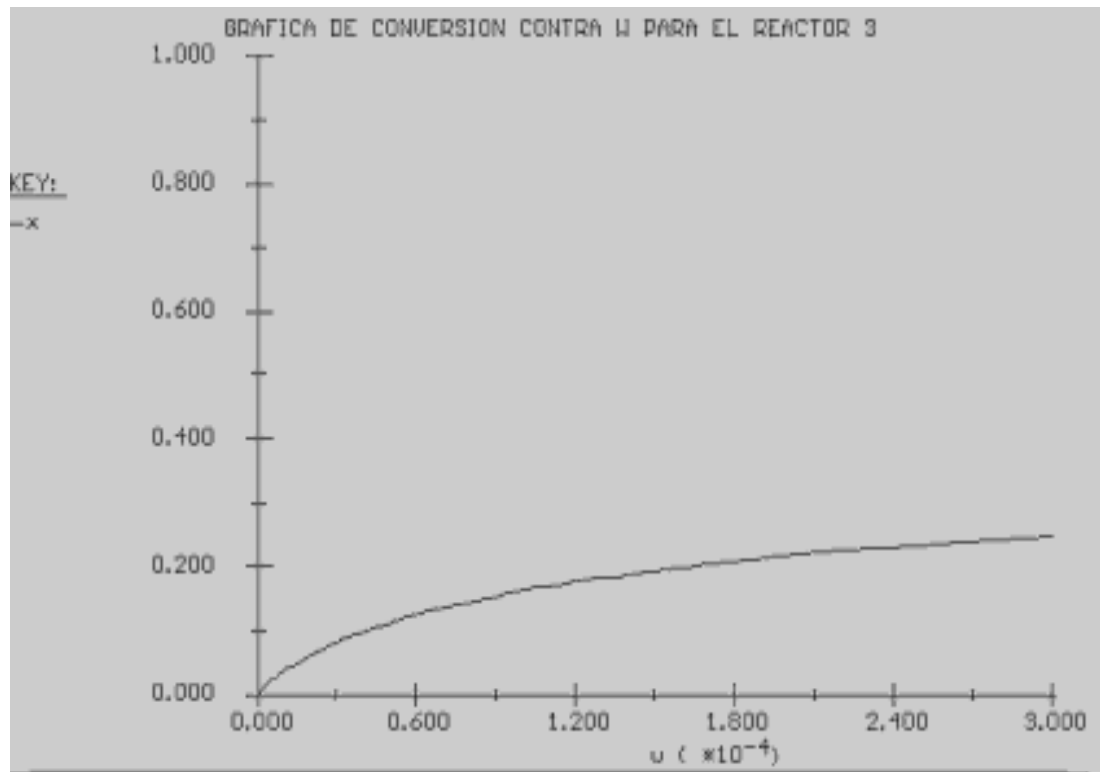
## BIBLIOGRAFÍA

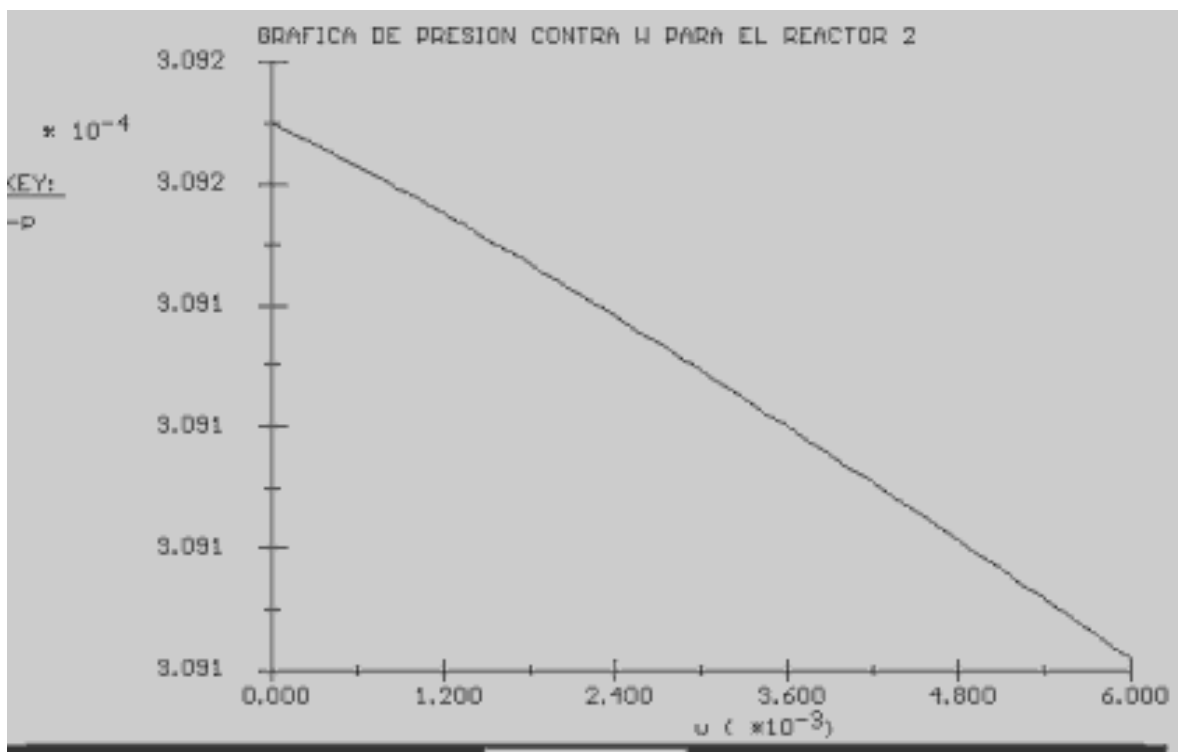
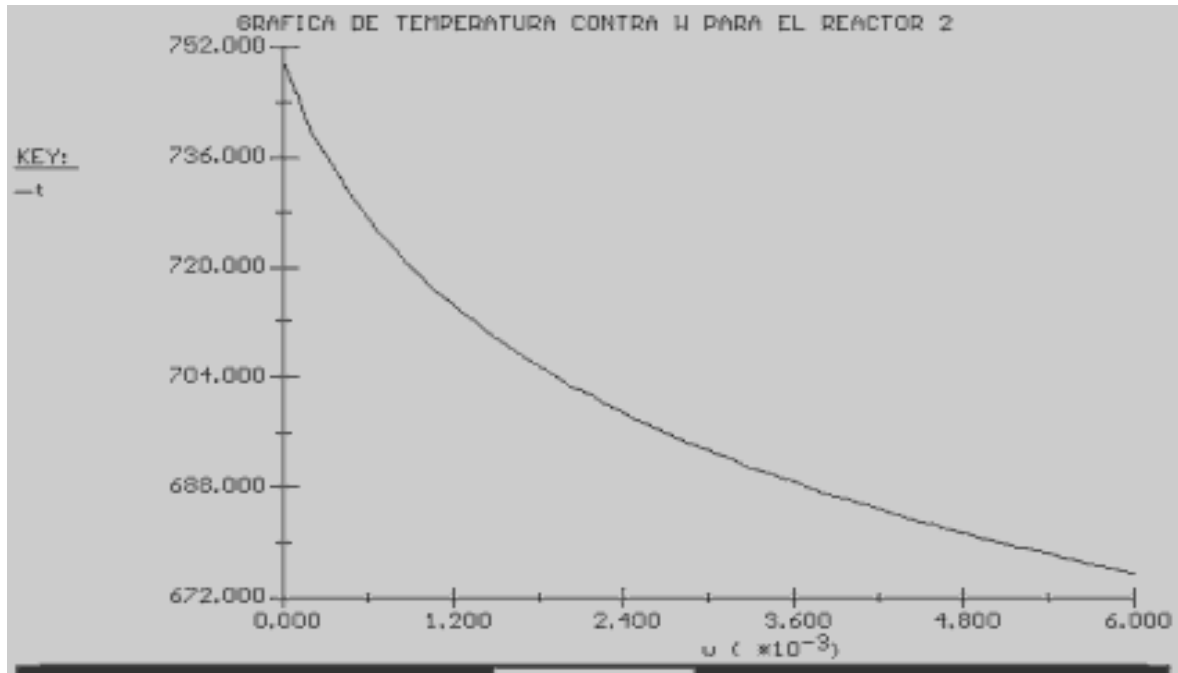
- [1] V. Érij, M. Rasiná, M. Rudin; Química y tecnología del Petróleo y del Gas.
- [2]. Kirt Othmer, Encilopedia de la Industria Química.
- [3] Joseph. Shaeiwitz y Richard. Turton  
<http://www.cemr.wvu.edu/~wwwche/publications/projects/index.html>.  
Chemical Engineering.
- [4] MAGNA - KRON CORP., LTD. Jackson, NJ. 08527.
- [5] Robert Reid, John Prausnitz y Bruce Poling “The Properties of Gases and Liquids”. USA, 1987.
- [6] Jhon a. Dean. “Lange’s Handbook of Chemistry”.
- [7] Recklaitis “Balances de Materia y Energía”. Mexico 1989.
- [8] H. Scott Fogler. “Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas” Third edition, 1999.
- [9] Donald Kern. “Procesos de Transferencia de Calor” 1999.
- [10] Fendinand, P. Beer. “Mecánica de Materiales”
- [11] Carl Branán. “ Soluciones prácticas para el Ingeniero Químico”.

## ANEXO 2: GRAFICAS DE LOS REACTORES

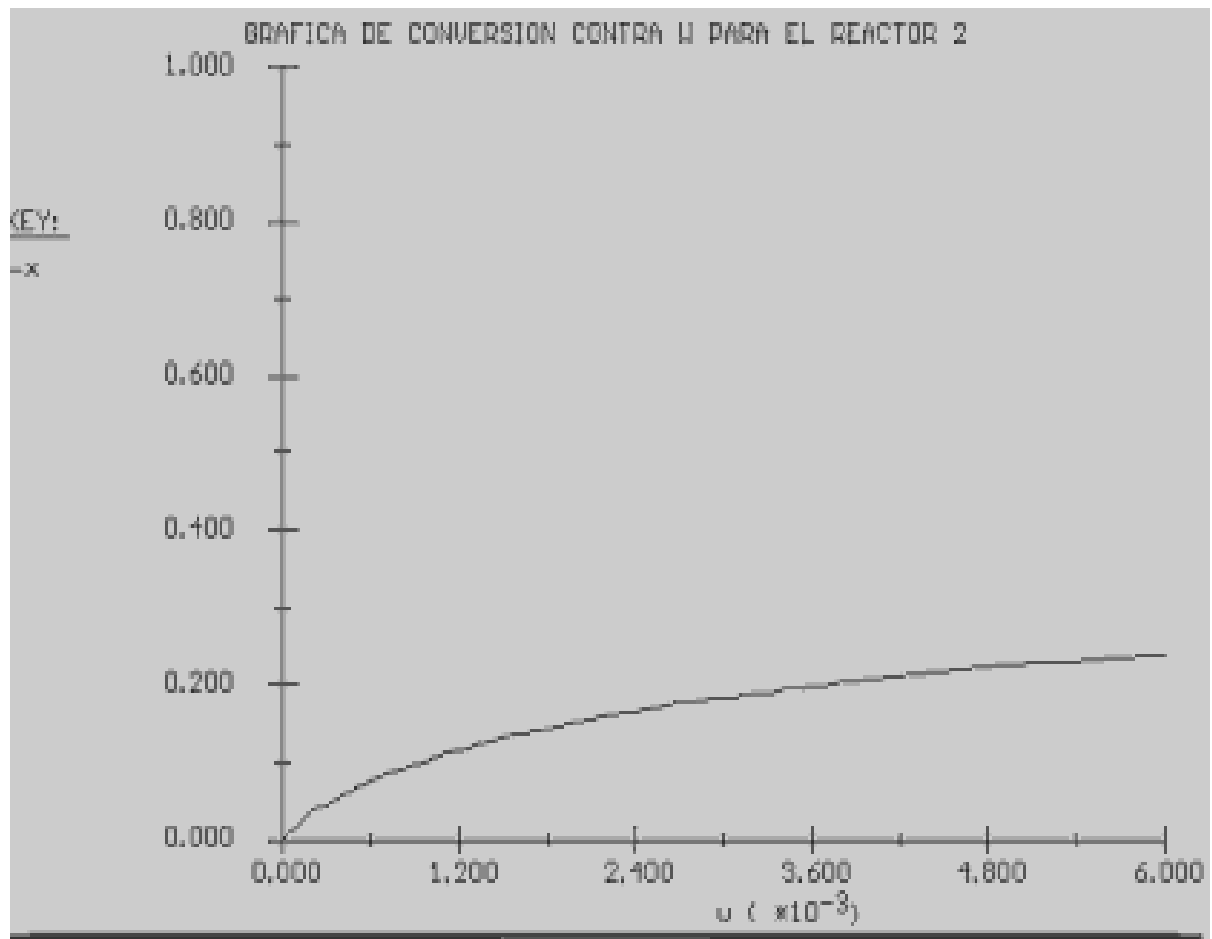


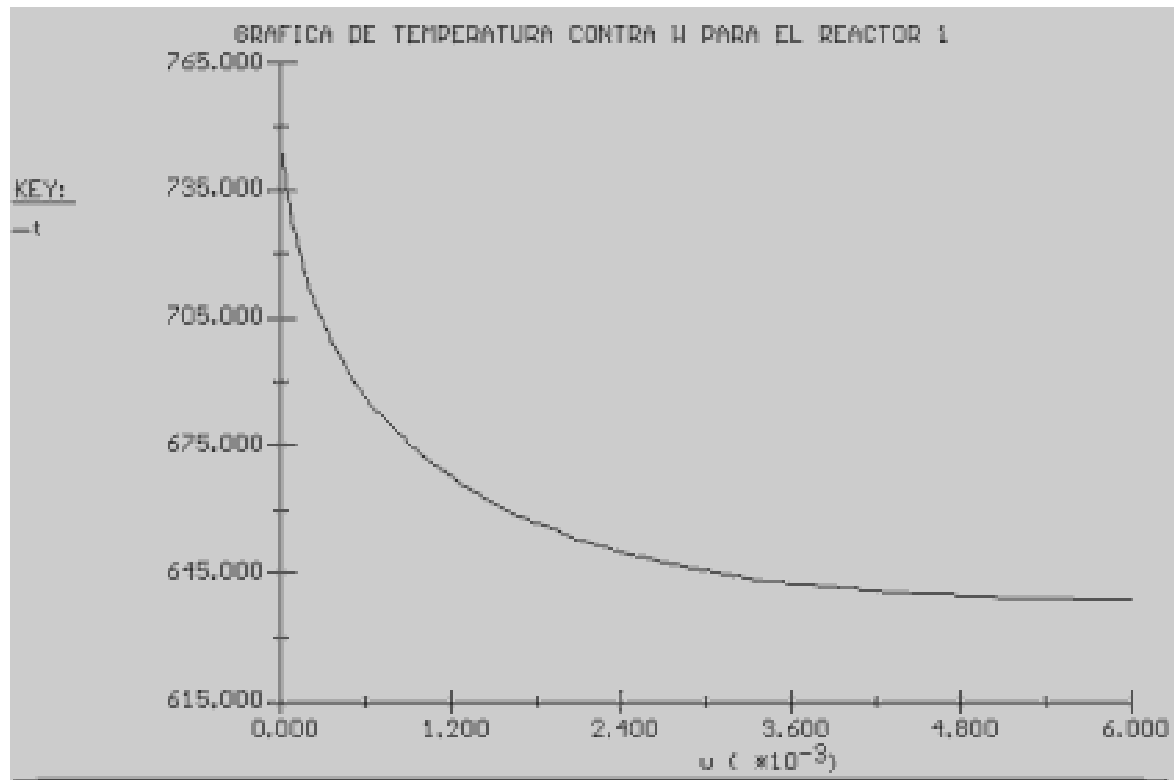


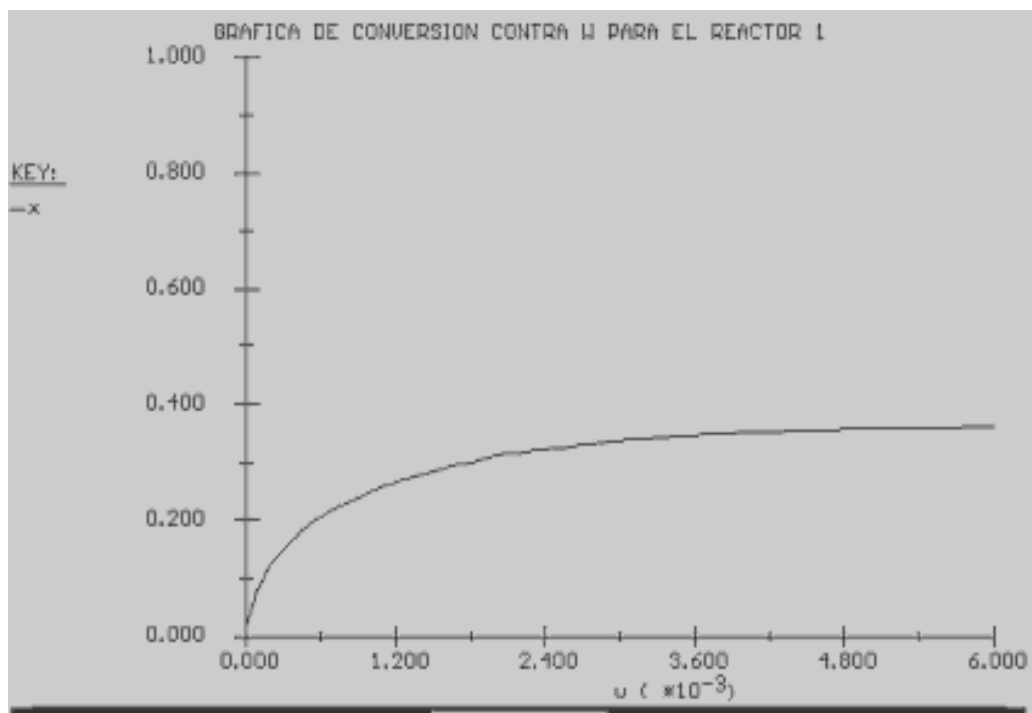
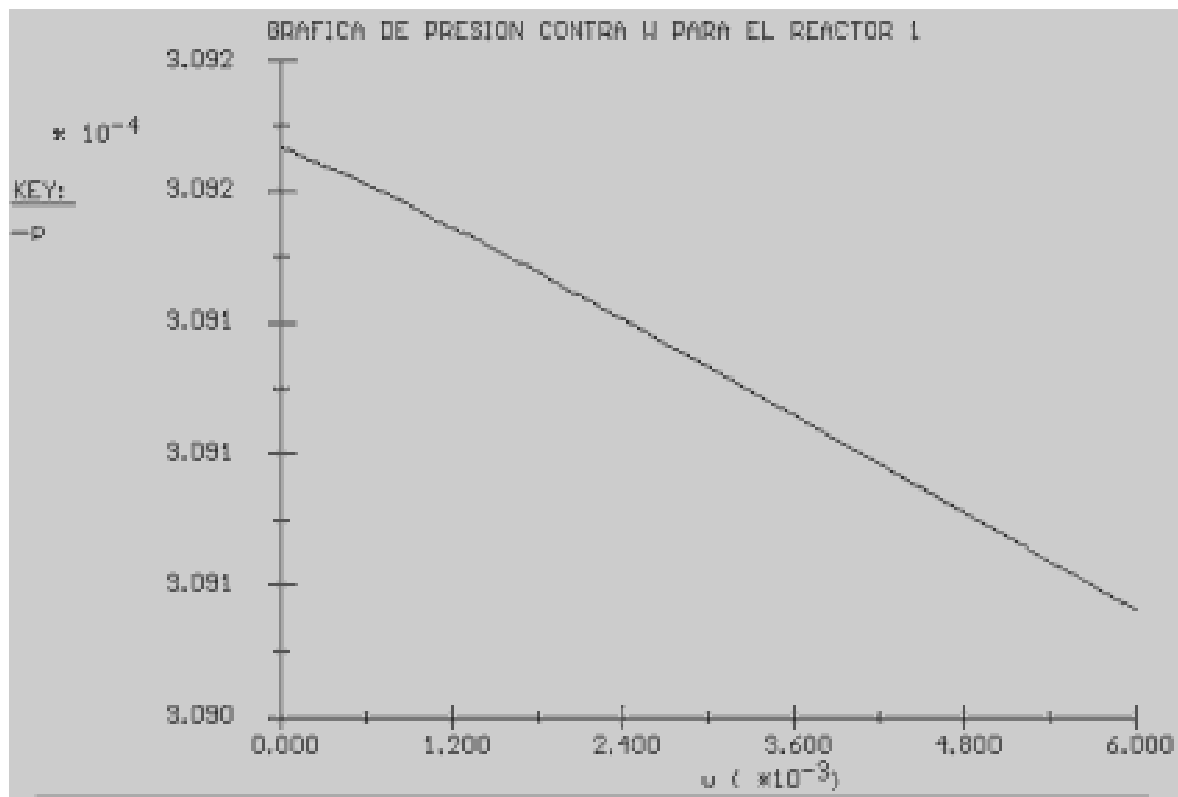




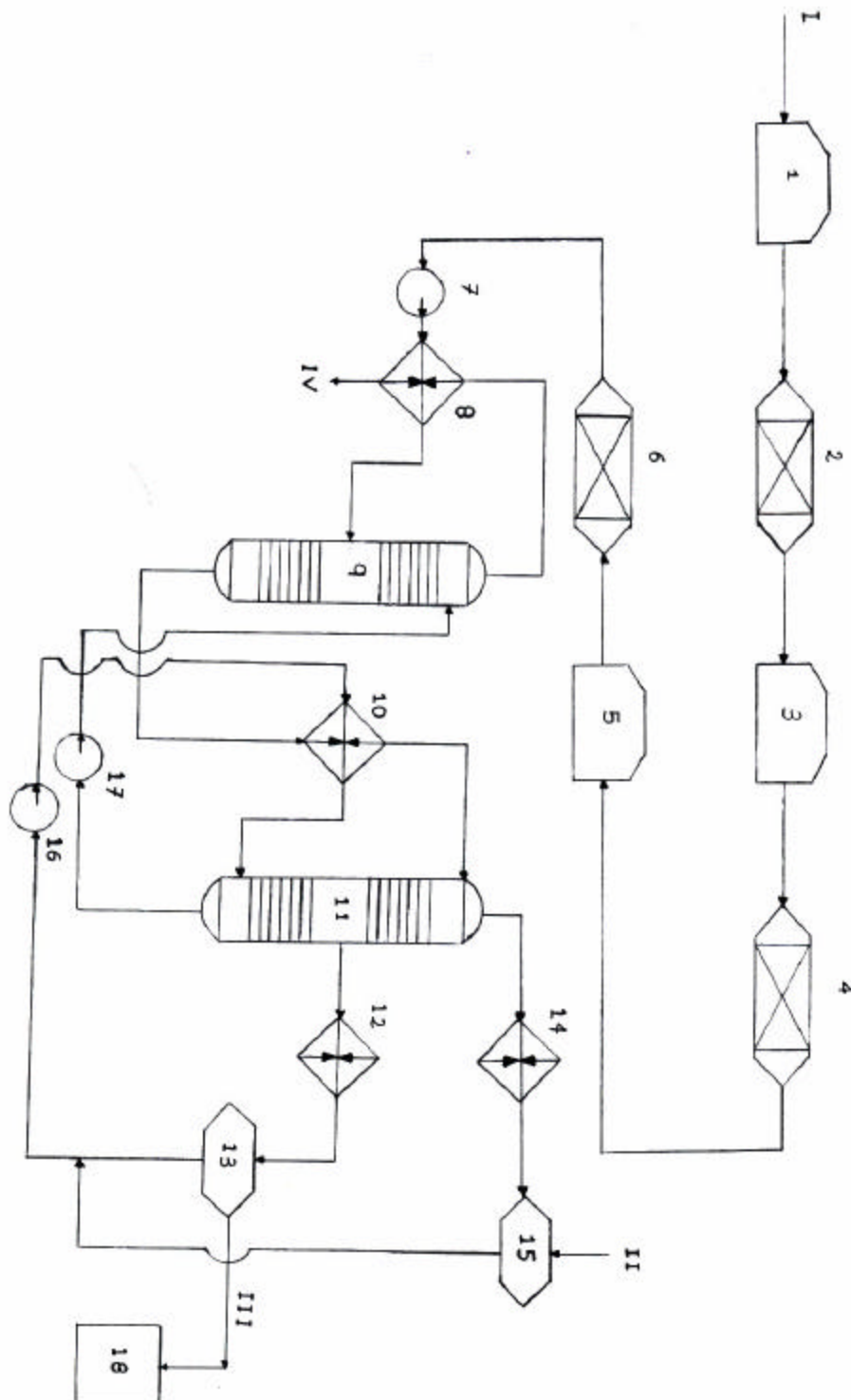








## ANEXO 2: DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO



1,3,5 Hornos; 2,4,6 Reactores; 7,16,17 Bombas; 8 Condensador; 9 Torre de extracción; 10,12,14 Intercambiadores; 11 Torre de recuperación del DEG; 13,15 Recipientes; 18 Tanque de almacenamiento de tolueno.

I Fracción de nafta; II DEG (solvente); III Tolueno (producto); IV Refinado