

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE INGENIERÍA DE PETROLEO



**SIMULACIÓN NUMÉRICA DE UN PROCESO DE
ISOMERIZACION DE PARAFINAS C₅ Y C₆ PARA LA
OBTENCIÓN DE GASOLINAS DE ALTO OCTANAJE**

TESIS

**PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE
INGENIERO PETROQUIMICO**

PRESENTADO POR:

LUIS FELIPE GONZALES CRUZ

PROMOCION 97-0

LIMA - PERU - 2003

A Dios, el creador de nuestro amado planeta Tierra.

A mis queridos y respetados Padres.

SIMULACIÓN NUMÉRICA DE UN PROCESO DE ISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS C₅ Y C₆ PARA LA OBTENCIÓN DE GASOLINAS DE ALTO OCTANAJE

1.	Introducción.	1
2.	Objetivo y Resumen.	4
3.	Aspectos generales del proceso de isomerización.	7
3.1	Historia del desarrollo del proceso de isomerización.	7
3.2	Características del proceso de isomerización.	8
4.	Uso de aditivos para incrementar el octanaje de las gasolinas.	11
4.1	Aditivos antidetonantes.	11
4.2	Compuestos oxigenados.	13
4.3	Elevadores de octanaje versus isomerización.	14
5.	Procesos de conversión para incrementar el octanaje de las gasolinas.	16
5.1	Reformación catalítica.	16
5.2	Craqueo catalítico fluidizado.	17
5.3	Alquilación.	18
5.4	Isomerización.	18
5.5	Comparación con respecto al proceso de isomerización.	19
6.	Estudio del mercado nacional.	22
6.1	Mercado nacional.	22
6.2	Disponibilidad de materia prima - fuentes alternativas.	23
6.3	Demanda de la gasolina isomerizada.	23

7.	Ingeniería del proceso, reacciones químicas básicas y patentes vigentes para el proceso de isomerización.	26
7.1	Estudio de los catalizadores de isomerización.	26
7.2	Características y composición del catalizador.	27
7.2.1	Actividad.	27
7.2.2	Selectividad.	27
7.2.3	Estabilidad.	27
7.2.4	El agente, centro o sitio activo.	28
7.2.5	El soporte.	28
7.2.6	Los promotores.	29
7.3	Mecanismos de la reacción de isomerización.	29
7.3.1	Primer mecanismo aceptado.	29
7.3.2	Segundo mecanismo aceptado.	30
7.4	Patentes de isomerización vigentes.	35
7.4.1	Isomerización de hidrocarburos C ₆ saturados en dos etapas.	35
7.4.2	Proceso integrado para la isomerización de C ₄ , C ₅ y C ₆ .	38
7.4.3	Proceso de isomerización C ₅ /C ₆ .	43
7.4.4	Proceso de isomerización.	46
7.4.5	Proceso de isomerización para la producción de 2,3-DMB.	49
7.4.6	Comparación de las patentes.	52
7.4.7	Selección de la patente.	52
7.4.7.1	Descripción de la patente seleccionada.	53
8.	Simulación del reactor de isomerización por el método manual y con el uso de los simuladores.	57
8.1	Validación de los simuladores en el reactor de isomerización.	57
8.2	Sistema reaccionante.	58
8.3	Mecanismo de reacción y modelo cinético.	59

8.4	Balances de materia y energía.	63
8.4.1	Balance de materia en el reactor tubular.	63
8.4.2	Balance de energía en el reactor tubular.	65
8.5	Simulación manual en el reactor.	68
8.5.1	Simulación manual en el reactor de hidrogenación.	69
8.5.2	Simulación manual en el reactor de isomerización.	74
8.6	Simulación del reactor de isomerización en el simulador 1.	81
8.7	Simulación del reactor de isomerización en el simulador 2.	84
8.8	Cálculo del número de octano (RON).	87
8.9	Comparación de los resultados.	88
9.	Simulación del proceso de isomerización considerando la patente seleccionada.	93
9.1	Descripción de equipos, condiciones operativas y termodinámica del proceso de isomerización a simular.	93
9.2	Simulación de la patente seleccionada.	95
9.3	Integración de la gasolina isomerizada al pool de gasolinas.	98
9.4	Margen económico del proceso de isomerización.	101
10.	Conclusiones y recomendaciones.	105
10.1	Conclusiones.	105
10.2	Recomendaciones.	108
	Bibliografía	110
	Anexos	113
Anexo A	Glosario.	115

Anexo B	:	Nomenclatura.	122
Anexo C	:	Simulación de procesos.	128
Anexo D	:	Procesos de conversión - Diagramas de flujo.	133
Anexo E	:	Patentes de isomerización - Diagramas de flujo.	138
Anexo F	:	Simulación manual de los reactores de hidrogenación e isomerización.	146
Anexo F-1	:	Reactor de hidrogenación - Perfil de flujo y temperatura.	147
Anexo F-2	:	Reactor de hidrogenación - Método numérico para resolver el sistema reaccionante mediante el software Polymath v.5.0.	149
Anexo F-3	:	Reactor de isomerización - Parámetros y constantes cinéticas para desarrollar las ecuaciones de reacción.	153
Anexo F-4	:	Reactor de isomerización - Perfil de flujo y temperatura.	156
Anexo F-5	:	Reactor de isomerización - Método numérico para resolver el sistema reaccionante mediante el software Polymath v.5.0.	161
Anexo G	:	Simulación del reactor de isomerización mediante el simulador 1.	166
Anexo G-1	:	Reactor de isomerización - Esquema y datos para las 15 reacciones usadas en el simulador 1.	167
Anexo G-2	:	Reactor de isomerización - Perfil de flujo y temperatura.	170
Anexo G-3	:	Reactor de isomerización - Resultados obtenidos por el simulador 1.	173

Anexo H	:	Simulación del reactor de isomerización mediante el simulador 2.	180
Anexo H-1	:	Reactor de isomerización - Esquema y datos para las 15 reacciones usadas en el simulador 2.	181
Anexo H-2	:	Reactor de isomerización - Resultados obtenidos por el simulador 2.	184
Anexo I	:	Simulación de la patente seleccionada mediante el simulador 1 (Chemcad v5.1.3) - Resultados finales.	189
Anexo J	:	Tablas para determinar el Número de Octano de Mezclas.	195
Anexo K	:	Decreto Supremo N° 0.19-98-MTC.	198

CAPITULO 1.0

INTRODUCCION

Durante los últimos años, en la industria de la Refinación del Petróleo en particular, y en otros sectores industriales similares, en general, se viene observando un incremento cada vez mayor en las exigencias de calidad, seguridad, medio ambiente y gestión económica. Como consecuencia de ello, se ha hecho preciso un cambio en ciertas políticas empresariales para que, de algún modo, puedan solucionarse esas exigencias crecientes siempre en coherencia con el principio de minimización de costos.

Es por eso que el Control de Procesos y principalmente, la Simulación Estacionaria y Dinámica aplicado en las Operaciones Unitarias y Procesos Químicos tienen un papel muy importante en la actualidad.

Así, la Simulación de Procesos, se puede definir como todo un conjunto de paquetes informáticos con capacidad para el cálculo de balances de materia y energía de un proceso químico industrial o similar. Este permite el análisis y diseño de procesos de alto grado de complejidad, cuyo estudio sería inviable si se efectuara por métodos clásicos.

Estos paquetes informáticos, desde relativamente hace poco tiempo, se vienen comercializando, a precios asequibles, son herramientas informáticas de gran flexibilidad, capacidad y potencia tanto para la simulación como para el control de procesos. Estos paquetes de software no sólo son accesibles para el mundo empresarial sino que también pueden ser adquiridos por las escuelas de ingeniería bajo la fórmula de licencias académicas, según las cuales las escuelas pueden disponer de estos productos para la preparación de sus alumnos a precios más bajos. Esto redundará en una formación más completa de los futuros ingenieros. De hecho, para la realización de este trabajo, todos los recursos informáticos empleados siguen este mecanismo.

La evolución de estas herramientas ha ido encaminada hacia la obtención de formatos capaces de permitir su empleo en ordenadores de pequeño tamaño tipo plataforma PC. Esto evita la necesidad de disponer de grandes máquinas multiusuario que ocasionan un empleo más incómodo. Actualmente, es incluso posible encontrar salas de control en las que existen ordenadores dedicados con exclusividad a la Simulación y al Control de los Procesos que tienen lugar en las plantas anexas.

Estos paquetes comerciales se han ido renovando y mejorando con el paso de los años de una manera continua, en la mayor parte de los casos basándose en la experiencia de los propios usuarios, lo cual ha permitido la permanente actualización de estos productos.

Los resultados conseguidos mediante la simulación hace que se pueda desarrollar el proceso sin la necesidad de que esté implantado.

Es por eso que en este trabajo y conociendo los problemas que nos trae una gasolina con plomo y otros aditivos, decidimos realizar una simulación a un Proceso de isomerización.

Desde 1920, se viene utilizando el tetraetilo de plomo (TEL) como aditivo para aumentar la calidad de la combustión (antidetonante) de la gasolina, la cual es medida por su índice de octano. El plomo ha sido la forma menos costosa, desde el punto de vista económico y energético para poder obtener calidad en el índice de octano de una refinería.

En la actualidad, los autos requieren el uso de gasolinas con altos índices de octano por dos razones básicas:

Primero: Si el índice de octano de la gasolina no es el adecuado para el índice de compresión del motor, ocurrirá lo que se conoce como golpeteo del motor debido al autoencendido de la gasolina, lo cual ocasiona pérdidas en el rendimiento y puede dañar el motor de forma catastrófica; y

Segundo: Mientras más elevado sea el octanaje, mayores serán los índices de compresión permitidos en los motores, con lo cual, aumentan el rendimiento y la economía de combustible de los mismos [1].

Por otro, las limitaciones del contenido de aromáticos de las gasolinas, la tendencia a la eliminación de aditivos oxigenados y sobretodo la disponibilidad de fracciones C₅ y C₆, crean un escenario propicio para el proceso de isomerización como una alternativa muy atractiva de transformar la gasolina de bajo octano en una de alto octanaje.

La tendencia mundial existente hacia la eliminación del tetraetilo de plomo (TEL) y la legislación estricta para la reducción de benceno en gasolinas reformuladas, viene incrementando la demanda de compuestos isomerizados en la mezcla de gasolinas. Es así, que la escasa disponibilidad de unidades reformadoras en el Perú hace aún más factible la utilización de estas unidades de isomerización debidos a sus modificaciones sencillas y condiciones de operación más benignas.

Finalmente, una última reflexión. Los simuladores una vez incorporados los datos, genera rápidamente resultados (en segundos, o por lo menos en un lapso que no supera horas de trabajo, según la complejidad del problema). En consecuencia, en poco tiempo de trabajo se generará una gran cantidad de información que deberá procesarse. Además, la información que obtiene es crucial, ya que implica la base para un posterior diseño de los equipos, la selección de una alternativa para el proceso, etc. La responsabilidad de la interpretación de los datos es del ingeniero de procesos, no del simulador. Este no se equivoca, solo resuelve el sistema de ecuaciones correspondientes. Una vez dados los datos solo existen dos posibilidades, o converge o no. *El primero es el caso deseado, obviamente. Pero también el de más cuidado. Por lo que, ahora el responsable de los resultados y de su correcta interpretación, es el ingeniero de procesos o en todo caso, el estudiante que manipula los simuladores.*

CAPITULO 2.0

OBJETIVO Y RESUMEN

2.1 OBJETIVO:

El presente trabajo es un proyecto de investigación que enmarca dos líneas de estudio en la que uno es consecuencia del otro.

El primero es una línea apenas explorada en el área de la Simulación Estacionaria y Dinámica de Operaciones Unitarias y Procesos Químicos en Modelos.

La segunda es la explicación de una tecnología limpia para la producción de gasolinas de alto número de octano y que además son compatibles con la salud y el medio ambiente.

2.2 RESUMEN:

Estructuralmente, el presente trabajo está compuesto por ocho capítulos, cada uno de ellos diagramados en forma independiente, con una individualidad temática para que pueda ser consultado específicamente. Sin embargo, están ordenados secuencialmente de tal manera de facilitar el entendimiento del proceso de isomerización y del modelado y simulación de los procesos químicos.

Dentro de este contexto, el Capítulo 1 y Capítulo 2 contiene una breve introducción a las diversas herramientas y métodos para el modelado de procesos. Por otra parte, se muestra la importancia de la simulación estacionaria.

En el Capítulo 3 se desarrolla los aspectos generales del proceso de isomerización mencionando la historia del mismo y las características tales como la exotermicidad de las reacciones, el equilibrio, la termodinámica y finalmente, los diferentes números de octano de los productos que se generan de las reacciones de isomerización.

En el Capítulo 4 se presenta un estudio de los diferentes aditivos usados para incrementar el octanaje de las gasolinas. También se mencionan los efectos que producen estos aditivos al medio ambiente y a la salud del cuerpo humano. Finalmente se realiza una comparación entre estos aditivos con respecto a la gasolina producida por isomerización.

El Capítulo 5 muestra los procesos de conversión para obtener gasolinas de alto número de octano. En cada uno de estos procesos de conversión se discuten las ventajas y desventajas de producir tales gasolinas con respecto al del proceso de isomerización.

En el Capítulo 6 se realiza un estudio de mercado de la materia prima que se requiere para producir gasolina isomerizada, así como de las fuentes alternativas, el mercado nacional que consumirá tal gasolina.

El Capítulo 7 menciona básicamente la ingeniería del proceso de isomerización, es decir, las reacciones químicas, el catalizador, su característica y composición, el mecanismo que gobierna las reacciones de isomerización. Finalmente se proponen los diferentes procesos vigentes, así como una comparación entre los mismos para su posterior simulación.

El Capítulo 8 desarrolla la simulación del reactor de isomerización por el método manual y mediante el uso de simuladores. Para esto se plantea el modelamiento de un reactor el cual es útil para la validación de los simuladores usados en este trabajo. Para realizar el modelamiento del reactor se plantearon las diferentes reacciones que se generan de este proceso, así como los balances de materia y energía. Los resultados del modelamiento fueron comparados con los obtenidos

por los simuladores y con datos reales de una refinería que produce gasolinas en México.

El Capítulo 9 desarrolla propiamente la simulación del proceso de isomerización considerando la patente seleccionada mediante el simulador 1 conocido comercialmente **Chemcad v5.1.3** de la compañía Chemstations Inc. También se realiza un análisis económico del proceso de isomerización o en todo caso, los márgenes de ganancia que se genera cuando se logra incrementar el octanaje de las gasolinas por medio del proceso de Isomerización.

CAPITULO 3.0

ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO DE ISOMERIZACION

3.1 HISTORIA DEL DESARROLLO DEL PROCESO DE ISOMERIZACION:

La refinación del petróleo se ha caracterizado en estos últimos años, por la introducción de nuevas tecnologías, orientadas a satisfacer las exigencias de calidad, cada vez mayores, de los productos refinados. En este contexto, están las gasolinas con número de octano elevado, las cuales se obtienen esencialmente, por dos técnicas: el reformado catalítico y el craqueo catalítico. En la medida que ha crecido la demanda del número de octano, paralelamente aparece el problema planteado por la incorporación de las fracciones ligeras con bajo número de octano ($C_5 - C_6$), refractarias a la acción del reformado catalítico aumentando así la dificultad de obtener una gasolina conveniente. Esto es particularmente crítico en aquellas refinerías que no disponen de unidades de conversión de craqueo catalítico y que deben producir gasolinas con suficientes volatilidad y una curva de destilación bien equilibrada.

En las características deseadas para un carburante ideal, se observará entre otras cosas, la importancia que ha alcanzado la noción de Número de Octano Research (RON) y Número de Octano Motor (MON), los cuales están ligadas al concepto de la sensibilidad de la gasolina.

Esta característica de sensibilidad está ligada a la naturaleza química de los componentes, donde es máxima para los aromáticos y olefinas y es mínima para las parafinas lineales. Esto pone de manifiesto un segundo obstáculo de los procesos de reformado y de craqueo catalítico en la carrera del octanaje. En tal sentido, se producen gasolinas de carácter no saturado y aromático para el primer caso y olefinicos para el segundo caso.

La demanda de gasolinas con alto número de octano continúa creciendo, será, pues necesario utilizar procesos complementarios de conversión, destacando aquellos que conducen a la producción de parafinas ramificadas; son estos, esencialmente, los procesos de isomerización.

3.2 CARACTERISTICAS DEL PROCESO DE ISOMERIZACION:

En esta parte de este trabajo estudiaremos ciertas consideraciones que presenta el proceso de isomerización de parafinas lineales C₅ y C₆, como el hecho que estas reacciones generan compuestos con valores altos en su número de octano y además, son ligeramente exotérmicas. En la Tabla 1 se muestran los valores del número de octano de algunos compuestos parafínicos y en la Tabla 2, los valores de exotermicidad de las reacciones de formación de isómeros a partir de los compuestos lineales.

Tabla 1: Número de octano compuestos parafínicos.

Compuesto	Fórmula	Número de Octano
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	62
i-Pentano	C ₅ H ₁₂	93
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	25
2-Metilpentano	C ₆ H ₁₄	73
3-Metilpentano	C ₆ H ₁₄	75
2,2-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	92
2,3-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	104

Tabla 2: Exotermicidad de las reacciones de Isomerización.

Compuestos	ΔH°_{298}
nC ₅ a iC ₅	-1.93 Kcal/mol
nC ₆ a 2-Metilpentano	-1.70 Kcal/mol
nC ₆ a 3-Metilpentano	-1.05 Kcal/mol
nC ₆ a 2,2-Dimetilbutano	-4.39 Kcal/mol
nC ₆ a 2,3-Dimetilbutano	-2.53 Kcal/mol

Las reacciones de isomerización son equilibradas y no son favorecidas al aumentar la temperatura. Las Figuras 1 [10] y 2 [15] muestran la variación de la composición, en el equilibrio, de la mezcla, en función de la temperatura, para los pentanos y hexanos, respectivamente.

Las curvas de conversión de las Figuras 1 y 2 ponen de manifiesto claramente la ventaja que presentan los procesos que trabajan a baja temperatura, así, la conversión está limitada por el equilibrio termodinámico; las conversiones más elevadas en isómeros ramificados se obtendrán a baja temperatura, por ejemplo, producción de mayor cantidad de 2,2-Dimetilbutano o 2,3-Dimetilbutano, ya que tienen mayor número de octano.

De las consideraciones cinéticas podemos decir que en los últimos años se ha venido estudiando activamente, acumulándose bastante información tanto teórico como experimental. Esto se debe a la necesidad actual de producir grandes cantidades de compuestos isomerizados para aumentar el número de octano de las gasolinas.

En relación a los mecanismos en que se sustentan las reacciones de isomerización, así como la historia de los catalizadores usados, se explicará en capítulos posteriores.

Finalmente y de acuerdo a las Tablas 1 y 2, en la obtención de gasolinas de alto octanaje es necesario que el proceso genere la mayor producción de los compuestos ramificados como los dimetilbutanos, cuya conversión se favorece en un proceso que trabaje a bajas temperaturas como se mencionó líneas arriba.

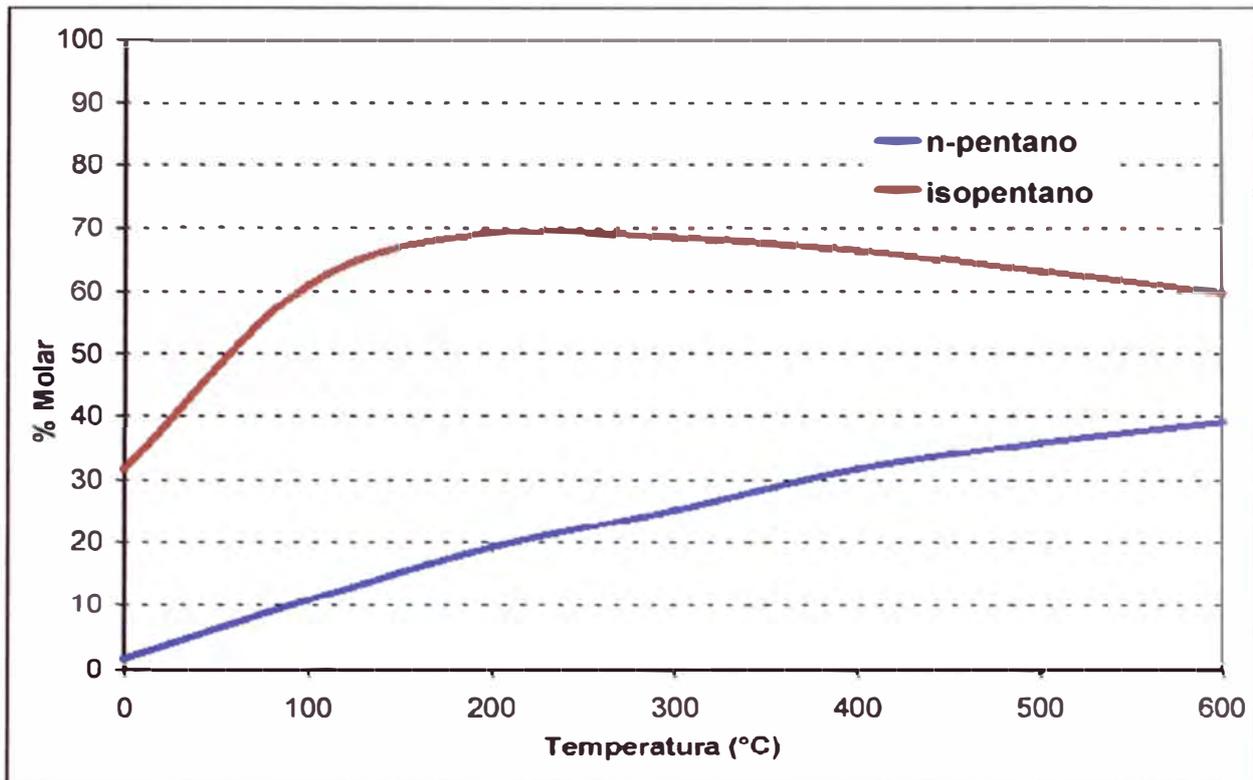


Figura 1. Composición de los C₅ en el equilibrio en función de la Temperatura.

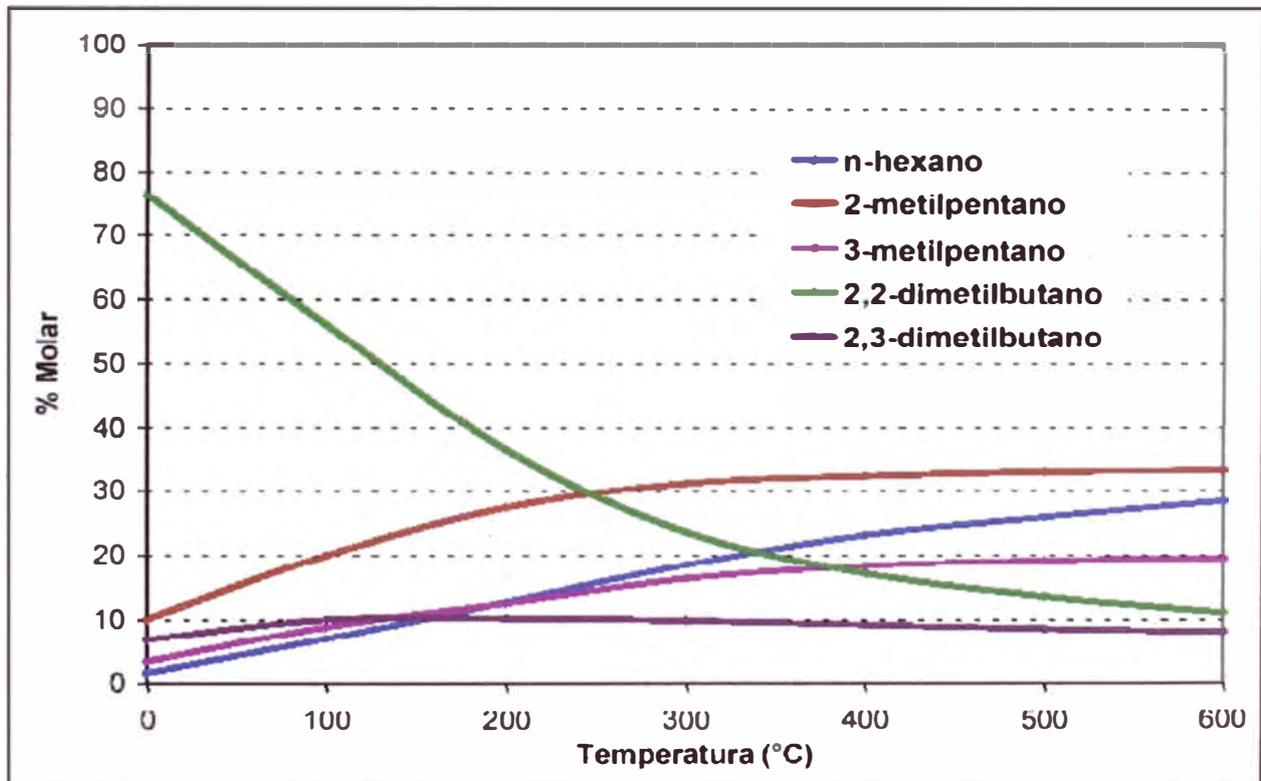


Figura 2. Composición de los C₆ en el equilibrio en función de la Temperatura.

CAPITULO 4.0

USO DE ADITIVOS PARA INCREMENTAR EL OCTANAJE DE LAS GASOLINAS

A principios del siglo 20, la obtención de buenas gasolinas implicaba hasta cierto punto algo de suerte, esto debido a que la naturaleza proporcionaba compuestos, casi siempre del tipo parafínico (hidrocarburos lineales y cíclicos), diluidos en grandes cantidades de otros compuestos contenidos en el petróleo crudo.

La gasolina natural proveniente de la destilación atmosférica se caracteriza por el contenido de parafinas C_5 y C_6 con número de octano entre 40 a 60, la cual es demasiado bajo para usarlo en los motores modernos de combustión interna. El bajo octanaje de la gasolina natural implica que no pueda ser vendido al público directamente, para esto, es necesario que sea combinada en diferentes porcentajes con gasolinas provenientes de las unidades de conversión como el craqueo catalítico, reformación catalítica, alquilación (más adelante se explica en detalle cada uno de ellos) o agregándole ciertos compuestos llamados antidetonantes o elevadores del número de octano.

4.1 ADITIVOS ANTIDETONANTES:

El antidetonante más comúnmente utilizado es el tetraetilo de plomo (TEP o TEL); este producto impide que la gasolina "explote" dentro de los cilindros del motor con demasiada rapidez. Además, permite usar en las mezclas mayor cantidad de gasolina de menor calidad, como es la gasolina natural (40-60 número de octanos), y alcanzar de todos modos los octanajes requeridos por las gasolinas comerciales. La cantidad óptima de tetraetilo de plomo que se usa en las mezclas de gasolinas es de tres (3) mililitros por cada galón.

El tetraetilo de plomo sube más el octanaje de las mezclas cuando éstas contienen mayor cantidad de hidrocarburos ramificados, por ejemplo, en las

gasolinas provenientes de la isomerizadora y de la alquiladora. Sin embargo, cuando las mezclas tienen un alto contenido de olefinas da origen a la formación de gomas o si tienen demasiados compuestos de azufre, la susceptibilidad al tetraetilo de plomo disminuye. Es decir, de acuerdo al origen de la gasolina, agregando la misma cantidad de TEL los efectos en el índice de octano son variados.

Las gasolinas con plomo, como se les denomina a aquellas que contienen TEL, resultan más baratas que aquellas que no lo llevan. Esto es debido a que el costo de procesamiento de la gasolina natural o aquellas que provienen de unidades de destilación atmosférica son más baratas que las gasolinas provenientes de unidades de conversión. Y como de dijo, estos tres mililitros por galón de TEL consiguen en algunos casos elevar el octanaje de las gasolinas hasta en 20 octanos. Así por ejemplo, si tenemos una mezcla de gasolina con un índice de octano de 60, al agregarle el TEL puede llegar a tener un octanaje de 80. Si la mezcla original tenía 90 de octano, con el aditivo puede subir hasta 110.

Si bien es cierto que este fabuloso aditivo es muy bueno para los automóviles y para nuestros bolsillos, no lo es para nuestra salud, puesto que el contacto prolongado con el plomo produce la enfermedad llamada **saturnismo**. Su principal problema que presenta cuando se usa el TEL como antidetonante estriba en el hecho de que el plomo se elimina con los gases de combustión que salen por los tubos de escape de los automóviles, causando así un problema grave de contaminación ambiental debido a su toxicidad.

Por otra parte, para reducir la contaminación vehicular se desarrollaron los llamados convertidores catalíticos, que son conductos con catalizador, por el que atraviesan los gases de escape. El mecanismo de trabajo de estos convertidores es que mediante una reacción catalítica propiciada por metales pesados (como el platino, paladio y rodio), el monóxido de carbono (CO) - es un potente veneno para el organismo - parcialmente combustionado se convierte totalmente a dióxido de carbono (CO₂), también se reducen los hidrocarburos

(HCs) y los óxidos de nitrógeno (NO_x), estos últimos son los precursores de la formación de ozono en la baja atmósfera.

La tecnología de los convertidores catalíticos es muy sensible al plomo de la gasolina, el cual persiste en los gases de combustión, envenenando los centros activos del catalizador, por lo que su eficiencia depende del uso de gasolinas sin plomo. La instalación de convertidores catalíticos en unidades automotoras ha continuado debido al uso de nuevos antidetonantes como son los llamados compuestos oxigenados, los que serán explicados a continuación.

4.2 COMPUESTOS OXIGENADOS:

La eliminación paulatina del plomo en la elaboración de la gasolina, ha impulsado la introducción de aditivos oxigenados para elevar el octanaje. Uno de estos sustitutos es el MTBE (metil-ter-butil-eter), que fue introducido a principios de los años 80' en los Estados Unidos, habiendo igualmente otros países optado por su uso. Otros compuestos oxigenados normalmente utilizados son el etanol y otros éteres y alcoholes, como el etil-ter-butil-eter (ETBE), ter-amil-metil-eter (TAME), o el ter-butil-alcohol (TBA).

El metil-ter-butil-eter, o MTBE ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$), es un producto químico que se utiliza para aumentar el octanaje, mejorar la combustión y reducir las emisiones de monóxido de carbono en aproximadamente un 10%. El MTBE también contribuye a reducir las emisiones de compuestos orgánicos reactivos, minimizar la proporción de contaminantes aromáticos, azufrados, olefina y bencina.

El MTBE normalmente representa en promedio entre 10 y 15 por ciento del volumen de la gasolina. En el caso de los Estados Unidos se ha utilizado este aditivo en aproximadamente un tercio de volumen en la gasolina que se consume. Debido a su escasa potencialidad para su degradación natural, es considerado como un compuesto que genera efectos tóxicos agudos y crónicos

El MTBE es altamente volátil y soluble en agua, por lo que, al evaporarse la gasolina en las estaciones de servicio o en los puntos de almacenamiento, arrastra al MTBE a la atmósfera. Allí se disuelve en el agua de lluvia, para luego

contaminar los acuíferos. También se puede contaminar los acuíferos por fugas o derrames en los sistemas de almacenamiento y transporte.

Estudios realizados al MTBE han demostrado que causa al cuerpo humano depresiones en el sistema nervioso central, dificultades respiratorias, ataxia, inflamación crónica de la mucosa nasal, irritación en los ojos y erupciones en la piel. Además, muchos consumidores y trabajadores, cuando se exponen a gasolinas que contienen MTBE, padecen de dolores de cabeza, vómito, diarrea, fiebre, tos, dolores musculares, adormecimiento, desorientación, mareos, e irritaciones en la piel y los ojos. Estos estudios llegaron a la conclusión de: "*Una significativa falla regulatoria es que no se determinaron adecuadamente los efectos tóxicos agudos o crónicos del MTBE antes de permitirse su uso en la gasolina*" [6].

Otros comentaron acerca del MTBE lo siguiente: "*El uso de MTBE en la producción de gasolina es, en realidad, un proceso industrial obsoleto y peligrosamente contaminante. Su uso es suficientemente peligroso para la salud pública como para ser prohibido en casi todos los países industrializados*" [5].

4.3 ELEVADORES DE OCTANAJE VERSUS ISOMERIZACIÓN:

La realidad está marcando la transición hacia combustibles más limpios y por ende menos perjudiciales para el medio ambiente. Esto se está extendiendo por todo el mundo.

Las razones o incentivos para esta transformación en cada país varía mucho, pues, va desde una verdadera preocupación por la calidad del aire hasta estrategias de marketing que les permitan competir en el mercado local o ingresar a los internacionales, cuyas exigencias de calidad son cada vez más estrictos, por lo que tienen más cabida los combustibles reformados.

El impulso inicial de esta histórica transformación fue el Acta del Aire Limpio (Clean Air Act) de los Estados Unidos en la década de los 70. De este documento, entre otras cosas, se estableció la necesidad de utilizar convertidores catalíticos con el propósito de mejorar la calidad de los gases de

escape, la cual fijó la condición de elaborar gasolinas libres de plomo, para ser utilizadas en estos nuevos motores.

Esta eliminación total del agregado de derivados metálicos usados como mejoradores octánicos de las gasolinas, se basó en la necesidad de disminuir el nivel de toxicidad de los gases de emisión mediante el empleo de dispositivos (convertidores catalíticos) contruidos a partir de metales preciosos (Pt, Pd) y para los cuales el plomo es un veneno de alto poder porque ataca los centros activos del catalizador inutilizando al equipo, con lo que el nivel de emisiones puede llegar a estar por encima de los vehículos sin convertidores bajando además el rendimiento del mismo.

Además, la evolución de las relaciones de compresión de los nuevos modelos cuya tendencia es a aumentar en lugar de disminuir lo que implica la necesidad de aumentar los números de octano de las gasolinas. En este escenario técnico y definitivamente, por razones ambientalistas, la posibilidad de agregado de plomo tetraetilo decayó y se empezó a utilizar derivados petroquímicos tales como los éteres (MTBE) como las únicas vías posibles de formulación de nuevas gasolinas.

La reformulación de estas nuevas gasolinas con MTBE, que por cierto tuvo un auge importante a finales de la década de los 80, trajo como consecuencia una serie de investigaciones acerca de cuan nocivo podía resultar este nuevo aditivo con relación al anterior. Las investigaciones demostraron lo perjudicial que puede resultar el MTBE, se dice que este aditivo es más nocivo inclusive que los aditivos a base de plomo, lo cual originó que en países desarrollados, su uso fuera prohibido.

Con estos comentarios poco alentadores para el uso continuo de los aditivos elevadores del octanaje, resulta tentativo el uso de gasolinas reformuladas preparadas a partir de un rearrreglo en la estructura de la misma, es decir el uso de sus propios isómeros, que como se explicó anteriormente, presentan un elevado número de octano con relación a sus productos iniciales tales como las parafinas lineales.

CAPITULO 5.0

PROCESOS DE CONVERSIÓN PARA INCREMENTAR EL OCTANAJE DE LAS GASOLINAS

Varios procesos industriales están disponibles con el fin de obtener gasolinas de elevado octanaje, su elección depende de la repercusión económica en el costo de la gasolina y de la disponibilidad del proceso a seleccionar. A continuación se describirán las opciones más comunes.

5.1 REFORMACION CATALITICA:

La reformación catalítica es un proceso que tiene como objetivo el rearrreglo de la estructura molecular de los hidrocarburos contenidos en determinadas fracciones del petróleo con el fin de valorarlas. La reformación catalítica puede ser orientada para la obtención de un producto de alto índice de octano, propio para la quema en motores de altas tasas de compresión, o para la formación de un producto rico en hidrocarburos aromáticos nobles, tales como benceno, tolueno o xilenos, que, posteriormente serán fraccionados y recuperados, a fin de obtener cada uno con elevado grado de pureza. El cambio dependerá fundamentalmente de la naturaleza de la carga y del proceso al cual ha sido sometida previamente.

El proceso de reformación catalítica mostrado en la Figura 3 (Anexo D) consiste en hacer pasar sobre un catalizador, generalmente de platino o mas recientemente de platino asociado a otro metal noble, una mezcla de hidrocarburos (parafinas, naftenos y aromáticos en el rango de C₆ – C₁₁) e hidrógeno a una temperatura entre 470 – 530°C y una presión de 10 – 40 kg/cm². A estas condiciones ocurre un conjunto de reacciones complejas como la dehidrogenación de naftenos (cicloalcanos), isomerización de naftenos y parafinas, dehidrociclización de parafinas, hidrocracking de parafinas de alto peso molecular en otras menores [23]. La síntesis de estas reacciones es un

reformado rico en hidrocarburos aromáticos e isoparafínicos, productos ligeros (GLP), hidrógeno y coque [2].

5.2 CRAQUEO CATALITICO FLUIDIZADO:

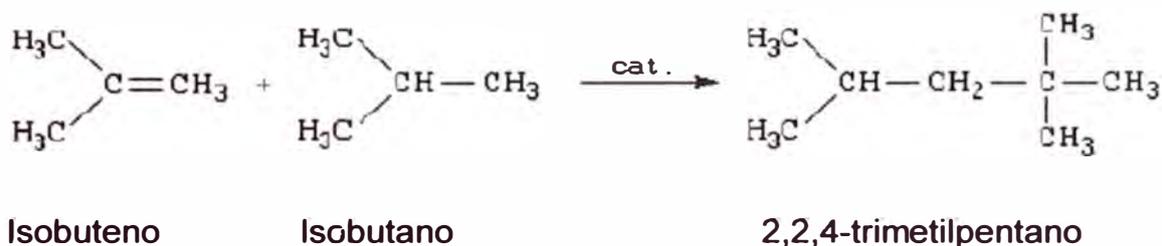
El proceso de craqueo catalítico fluidizado involucra esencialmente una reacción química, en la cual una molécula de hidrocarburo alifático saturado se rompe en dos, generando una molécula parafínica y otra olefínica: esta es la reacción primaria de craqueo. Las especies moleculares así formadas participan en reacciones de craqueo secundarias, las que tienen lugar en diferentes puntos de la cadena de hidrocarburo y producen una variedad de gases y de gasolinas con alto contenido de olefinas, cuya composición y rendimiento varía con las condiciones operativas.

Los catalizadores usados actualmente en unidades de craqueo catalítico han tenido su desarrollo tecnológico inicialmente como arcilla natural, evolucionando hasta los catalizadores completamente sintéticos (zeolitas) que son superiores catalíticamente y teniendo propiedades físicas que hacen se comporten más adecuadamente con las características de los diseños de los procesos donde son utilizados. Estos catalizadores dan origen a las reacciones de rupturas de cadenas (craqueo de n-parafinas a n-olefinas), isomerización de n-olefinas a i-olefinas, polimerización de n-olefinas, dehidrogenación de n-parafinas, ciclodehidrogenación, aromatización, los cuales generan GLP, gasolina craqueada, aceite cíclico ligero (LCO), aceite cíclico pesado (HCO) y otros hidrocarburos (residuales) pesados.

El craqueo catalítico de la Figura 4 (Anexo D) se inicia a través de una olefina que puede generar un átomo de hidrógeno de una parafina y se convierte en un ión carbonio (una parafina con hidrógeno deficiente en electrón) creando al mismo tiempo un ión carbonio de la parafina. Esto, ocurre en un medio ácido del catalizador, una vez que se dispone de un ión carbonio, se realizarán una variedad de formas de craqueo. También ocurre la transferencia de hidrógeno, especialmente las catalizadas con zeolitas.

5.3 ALQUILACION:

La alquilación es un proceso que tiene como objetivo la reunión de dos moléculas, usualmente una olefina y una isoparafina a fin de originar una tercera, de peso molecular más elevada y más ramificada. Esta síntesis se puede llevar a cabo a través del uso de la energía térmica o de catalizadores, tales como ácido sulfúrico o ácido fluorhídrico [3]. El proceso de alquilación se usa para producir gasolina de alto octanaje a partir del isobutano formado principalmente durante el craqueo catalítico o durante las operaciones de coqueamiento, también proveniente de las etapas de reformación catalítica, destilación o procesamiento del gas natural. la reacción principal es:



Una unidad de alquilación tal como se muestra en la Figura 5 (Anexo D) está constituida de dos secciones principales: una sección de reacción y una sección de recuperación de los reactantes y purificación del catalizador. Una unidad típica de alquilación usa ácido fluorhídrico como catalizador, en la que una corriente de alimentación, compuesta de olefinas e isobutano, es primeramente desecada, normalmente con el uso de sílica gel o alúmina activada. Tal procedimiento es necesario en la medida en que el ácido fluorhídrico precisa estar totalmente anhidro, pues soluciones agua-HF son extremadamente corrosivas. Actualmente, los procesos de alquilación con HF como catalizador están siendo marginadas y se está sustituyendo el HF por H₂SO₄, debido a que las unidades con HF demandan proyectos de ingeniería especiales, entrenamiento adecuado para los operadores y precauciones de seguridad en los equipos, a fin de proteger a los operadores de contactos accidentales con el HF ya que es una sustancia extremadamente peligrosa.

5.4 ISOMERIZACION:

Por este proceso se efectúa el rearrreglo molecular de compuestos n-parafínicos (normalmente C₅ y C₆), de manera de obtenerse isoparafínicos, catalíticamente en atmósfera de hidrógeno [21].

En el proceso de isomerización de la Figura 6 (Anexo D), las reacciones ocurren a temperaturas en el rango 120 – 280°C, en presencia de un catalizador que usualmente consiste de platino sobre algún material de soporte. Dos tipos de catalizadores para este proceso está actualmente en uso. Uno requiere de una continua adición de pequeñas cantidades de cloruros orgánicos que son convertidos en ácido clorhídrico en el reactor. En este tipo de reactor, la corriente de alimentación debe estar libre de oxígeno, inclusive de agua, a fin de evitar problemas de corrosión o desactivación del catalizador. El otro tipo de catalizador utiliza una zeolita como soporte en la que la carga debe estar seca y libre de oxígeno. Ambos catalizadores requieren una atmósfera de hidrógeno, a fin de minimizar la formación de depósitos de coque, siendo el consumo de hidrógeno despreciable.

5.5 COMPARACION CON RESPECTO AL PROCESO DE ISOMERIZACION:

Los procesos anteriormente mencionados presentan como característica diferentes composiciones como alimentación para su procesamiento, pero su principal ventaja es que cada uno de los mismos producen gasolinas de alto octanaje, por lo que es difícil hacer una comparación con respecto al proceso de isomerización. La Figura 7 representa una refinería moderna que integra unidades de conversión resaltando la carga idónea para cada una de ellas. La Tabla 3 muestra el RON que puede alcanzar cada proceso.

Tabla 3: Comparación de Procesos

Proceso	Carga	RON
Reformación Catalítica	C ₇ – C ₉	96
Craqueo Catalítico	> C ₁₅	93
Alquilación	C ₄ / C ₄ ⁼	100
Isomerización	C ₅ – C ₆	92

De la tabla anterior podemos notar que cada uno de estos procesos es importante para la producción de gasolinas de alto octanaje, su elección dependerá principalmente de la disponibilidad de materia prima (alimentación), de aquí que se hace interesante el proceso de isomerización en nuestro país ya que disponemos del corte C_5/C_6 de la gasolina obtenida de la refinación del petróleo y el más importante, la gran cantidad de líquidos de gas natural que se tiene como reserva en los pozos de Camisea y Aguaytía.

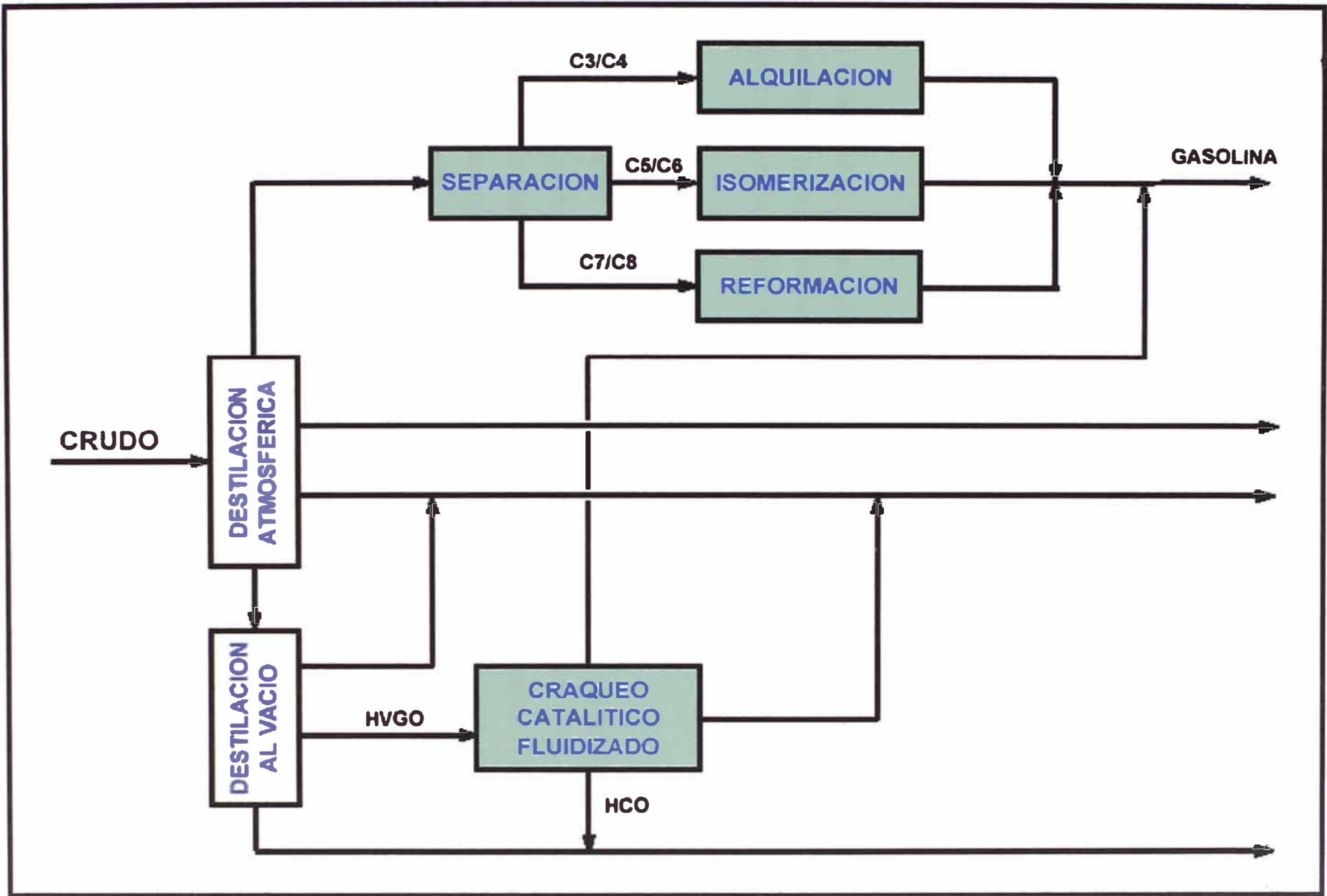


Figura 7. Producción de Gasolinas.

CAPITULO 6.0

ESTUDIO DEL MERCADO NACIONAL

El presente capítulo tiene como propósito dar una visión general de la preparación de las gasolinas más comerciales en el país, concretamente, las gasolinas de 84 y 90 octanos, la incidencia de la prohibición del TEL y probablemente del MTBE en el país. También, identificar las posibles fuentes de materias primas para el proceso de isomerización, así como, los potenciales consumidores de la gasolina isomerizada.

En este capítulo no se pretende realizar un estudio detallado del consumo actual de gasolinas, ni sus tendencias numéricas para el futuro, puesto que el objetivo principal de este trabajo es la simulación del proceso de isomerización.

6.1 MERCADO NACIONAL:

De acuerdo a las nuevas regulaciones ambientales que se deben implantar en el Perú a partir del 2005, según el Decreto Supremo N° 0.19-98-MTC (ver Anexo K), se deberá dejar de agregar el tetraetilo de plomo (TEL) a la mezcla de gasolinas para producir las de 84 octanos por los problemas mencionados en anteriores capítulos. Obviamente, esta situación va a tener profundos efectos con la gasolina que se produce en el país.

En efecto, las refinerías que solo cuentan con unidades de destilación primaria y destilación al vacío, producen naftas ligeras y naftas pesadas de bajo número de octano (menor o igual 60), lo cual hace que la manufactura de gasolinas de 84 y 90 octanos, por ejemplo, tenga que hacerse con las siguientes mezclas:

Gasolina 84 Octanos = Nafta Primaria + Nafta Craqueada + TEL.

Gasolina 90 Octanos = Nafta Primaria + Nafta Craqueada.

Estas mezclas pueden realizarse también con nafta reformada, si es que se cuenta con unidades de reformación catalítica. Las naftas craqueadas de 92 octanos aproximadamente provienen de una unidad de craqueo catalítico, que en el caso peruano, solo existen dos unidades ubicadas en las ciudades de Lima y Talara. En la Tabla 4 se muestran los octanajes de las diferentes naftas. Cuando el TEL y probablemente aditivos como el MTBE, queden prohibidos por los problemas ambientales ya comentados, los refinadores tendrán menor disponibilidad de gasolinas de alto octanaje, lo cual implicaría distintas posibilidades como un incremento considerable en la compra o producción de la nafta craqueada, o búsqueda de otros procesos capaces de generar productos de mayor octanaje, como la isomerización.

Tabla 4: Número de octano de las naftas

Tipo de Nafta	RON
Nafta Primaria	60
Nafta Craqueada	92
Nafta Reformada	96

6.2 DISPONIBILIDAD DE MATERIA PRIMA - FUENTES ALTERNATIVAS:

El proceso de isomerización que estamos analizando en este trabajo requiere de una alimentación de hidrocarburos con composición C_5 y C_6 . Con esta composición requerida, se analizará cuales pueden ser las fuentes alternativas para poder dar paso al proceso de producción de gasolinas de alto octanaje.

De un esquema de refinación y concretamente de la destilación atmosférica se pueden obtener principalmente las siguientes corrientes útiles: gasolina primaria o naftas livianas y naftas pesadas con una composición en hidrocarburos de C_4 – C_9 . Esta fracción C_4 - C_9 representa en una unidad de destilación atmosférica, el 15% en volumen de la alimentación a esta unidad.

Esta mezcla de hidrocarburos tendrá que separarse en corrientes como C₄, C₅ – C₆ y C₇ – C₉ que tienen a su vez aplicaciones diversas.

Los hidrocarburos C₄ son usados en la producción de gas licuado de petróleo (GLP), también puede usarse en las mezclas para las gasolinas, ya que estas parafinas tienen alto número de octano (mayor de 100), otra forma en la que puede usarse esta corriente C₄ son en las unidades de Alquilación para la producción de i-octano.

La otra corriente con composición C₇ – C₉ que tiene hidrocarburos parafínicos, Nafténicos y aromáticos, normalmente es usada para la producción de gasolina reformada teniendo una unidad de reformado catalítico o platforming.

De esta manera queda disponible el corte C₅/C₆, el cual puede ser usado en el proceso de isomerización.

La otra fuente alternativa de materia prima y probablemente la más prometedora para producir gasolina de alto octanaje a través de una unidad de isomerización es el proveniente del gas natural que hay en el Perú, principalmente de los campos de Camisea en Cuzco. Como es de conocimiento, las reservas probadas de gas natural sumando estos dos campos son del orden de $8.40 \cdot 10^{12}$ ft³ (8.40 Tft³). Asimismo, se ha determinado que la relación entre los líquidos de gas natural y gas natural seco es de 55 a 75 barriles por 1 mega pies cúbicos de gas [4], esto quiere decir, se dispone aproximadamente de 546 mega barriles de líquidos de gas natural y cuya composición en mayor parte es C₃, C₄ y C₅⁺.

De acuerdo a los datos de la composición del gas natural, los hidrocarburos C₅⁺ representan aproximadamente el 25% de los líquidos de gas natural, disponiéndose entonces de 137 mega barriles de hidrocarburos C₅/C₆. Si consideramos una planta de isomerización que procesa 10MBPD con una conversión de 70% en gasolina isomerizada, se tendría de esta gasolina un tiempo de operación superior a los 30 años, lo cual le hace aún más alentador para los propósitos que uno desea para usar esta gasolina natural.

6.3 DEMANDA DE LA GASOLINA ISOMERIZADA:

Una vez ubicada las posibles fuentes para la obtención de las parafinas C₅ y C₆ para la producción de gasolina isomerizada, ahora debemos definir quienes serían los principales consumidores de este producto.

En el país las gasolinas que se venden son de 84, 90, 95 y 97 octanos, estas se obtienen a través de mezclas con gasolinas primarias, naftas reformadas, naftas craqueadas, aditivos antidetonantes (TEL) y algunas veces butanos. El consumo promedio diario de estas gasolinas en miles de barriles por día (MBPD) es de 12.1MBPD de gasolina de 84 octanos, 7.8 para la de 90 octanos, 1.4 para la de 95 y 1.8 para la de 97, haciendo un total de 23.1MBPD de gasolina que se consume (Fuente: Ministerio de Energía y Minas, www.mem.gob.pe).

La legislación ambiental peruana prevee a partir del 2005, se dejará de agregar TEL a las gasolinas. Entonces, las naftas reformadas que se obtienen de la unidad de reformación catalítica, que dicho sea de paso solo existe una en el país y pertenece a una empresa privada (Refinería La Pampilla S.A) y las naftas craqueadas obtenidas de una unidad de craqueo catalítico (se cuentan con dos unidades, Refinería La Pampilla y Refinería Talara), los cuales no cubrirían suficientemente la demanda de gasolinas usadas en todo el país, puesto que se quedaría con el excedente de la gasolina primaria de bajo octanaje y compuesta principalmente de hidrocarburos C₅/C₆.

Esto significa que se creará demanda de gasolinas isomerizadas las que se utilizarán como una corriente más en el pool o mezcla de gasolinas para obtener un producto de especificación y de acuerdo a la nueva legislación vigente.

CAPITULO 7.0

INGENIERIA DEL PROCESO, REACCIONES QUÍMICAS BASICAS Y PATENTES VIGENTES PARA EL PROCESO DE ISOMERIZACION

7.1 ESTUDIO DE LOS CATALIZADORES DE ISOMERIZACION:

En el proceso catalítico que estudiamos, el catalizador es considerado como el corazón del sistema reaccionante. Por eso, los catalizadores de isomerización han evolucionado desde los catalizadores Friedel & Crafts, constituidos de “halogenuros de aluminio”, hasta el más importante que es sin duda alguna, el cloruro de aluminio, generalmente activado con ácido clorhídrico. Este catalizador, de carácter muy marcado, actúa a temperatura relativamente baja, del orden de 100°C.

La segunda generación la constituyen los **catalizadores bifuncionales** en soporte de platino, que está constituido de dos partes o sitios activos, un metal con carácter hidrogenante o, más raramente, un óxido (generalmente un metal noble como el platino, el paladio, etc.) y un soporte de carácter ácido (la alúmina o el sílice alúmina).

La tercera generación estuvo conformada por catalizadores de “Platino/alúmina clorada” y que han sido reemplazados progresivamente por los catalizadores denominados de cuarta generación, que son los catalizadores zeolíticos bifuncionales, para este tipo de reacciones las zeolitas más comunes son la mordenita o la β zeolita.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos cuya estructura consiste en una red tridimensional de tetraedros de SiO_4^- y AlO_4^- , denominada unidad fundamental, que enlazadas por sus átomos de oxígeno originan estructuras que conforman cavidades o canales de distinto tamaño donde se alojan cationes y moléculas de agua. Las distintas formas de coordinación de los tetraedros, así como la

relación Si/Al originan distintos tipos de zeolitas tales como la Mordenita, Melanoplogita, Paulingita, Soladita, Faujasita, ZSM-5, etc. La estructura de estas zeolitas son mostradas en las Figura 8.

7.2 CARACTERISTICAS Y COMPOSICIÓN DEL CATALIZADOR:

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico. Las más importantes son: Actividad, Selectividad y Estabilidad.

7.2.1 ACTIVIDAD:

Se define como la propiedad de aumentar la velocidad de reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, a las mismas condiciones de presión, temperatura y concentración.

7.2.2 SELECTIVIDAD:

Es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de una determinada especie entre un conjunto de productos de la reacción.

7.2.3 ESTABILIDAD:

Es la propiedad del catalizador de mantener cualidades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente, también puede expresarse como el tiempo de vida útil del catalizador. En términos más específicos, la pérdida de estabilidad se atribuye a las causas de envejecimiento, ensuciamiento y envenenamiento [7].

El envejecimiento es originado por la disminución de la porosidad y superficie específica a causa de la recristalización o fusión mutua (sinterizado). Esto ocurre principalmente por las altas temperaturas de funcionamiento.

El ensuciamiento o fouling se debe al depósito de sustancias ajenas a la reacción que bloquean los centros activos, tales como la deposición de restos carbonosos debido a las reacciones de craqueo y de pirolisis. El catalizador puede recuperarse mediante una limpieza, es así que una oxidación sería para el caso de los depósitos carbonosos.

El envenenamiento consiste en la adsorción intensa de sustancias extrañas a la reacción que están presentes como impurezas en los reactivos los cuales bloquean los sitios del sólido, así por ejemplo, la adsorción de sulfuro de hidrógeno (H_2S), aminas y otros componentes como el CO_2 , el agua, etc. Generalmente el envenenamiento anula el catalizador y debe renovarse. En la Figura 9 se muestra los fenómenos de desactivación de los catalizadores.

Además de las propiedades que debe tener un buen catalizador, principalmente las que van a desarrollar las reacciones de isomerización debemos mencionar también la composición del catalizador tales como el agente activo, el soporte y el promotor.

7.2.4 EL AGENTE, CENTRO O SITIO ACTIVO:

Es propiamente la sustancia catalítica que produce o desarrolla la aceleración de la reacción química. Algunos ejemplos de centros activos son los metales (Pt, Pd, Ni), óxidos (Al_2O_3 , SiO_2), etc. El catalizador para la isomerización tiene dos sitios activos: el sitio metálico y el sitio ácido, por lo que se les denomina catalizadores bifuncionales.

7.2.5 EL SOPORTE:

Es una sustancia que generalmente no es muy activa en la reacción, tiene gran superficie específica y porosidad porque es el componente mayoritario del catalizador y que sirve como base, portador, dispersante, etc. Sus funciones principales son la de extender el área del agente activo y reaccionar con el catalizador para aumentar su actividad específica o

disminuir la sinterización. Actualmente, el soporte se está considerando como un catalizador más. Algunos soportes usados en la preparación de catalizadores son el MgO, CaO, γ -Al₂O₃, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, etc.

7.2.6 LOS PROMOTORES:

Son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el objetivo de mejorar su actividad, selectividad o estabilidad. Dichas sustancias son muy poco activas catalíticamente, o prácticamente no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su eficiencia funcionando a su máxima capacidad. Algunos ejemplos de promotores aplicados a ciertos catalizadores son el HCl, K₂O, Re, P, ZnO, etc.

7.3 MECANISMOS DE LA REACCION DE ISOMERIZACION:

Anteriormente se ha mencionado que las reacciones de isomerización tienen gran importancia en la industria de los combustibles, porque permiten mejorar el índice de octano de las gasolinas.

Esto se logra porque los hidrocarburos parafínicos normales (n-pentano, n-hexano, etc.) se transforman en cadenas ramificadas con buenas propiedades antidetonantes.

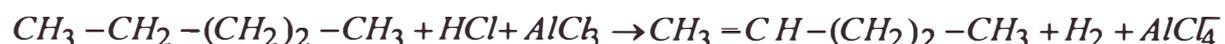
Así podemos mencionar y describir por lo menos dos mecanismos que rigen para las reacciones de isomerización, obviamente para los investigadores uno es más aceptado que el otro, pero definitivamente ambos nos mostrarán las secuencias de su desarrollo, los cuales servirán para poder diseñar y desarrollar el o los reactores donde se llevarán a cabo las reacciones de isomerización de las parafinas C₅ y C₆.

7.3.1 PRIMER MECANISMO ACEPTADO:

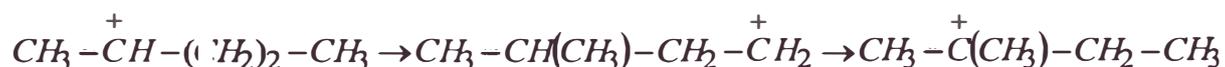
El primer mecanismo que se describe es un buen ejemplo de isomerización de parafinas, presenta la modificación de la estructura del

n-pentano, usando como catalizador el Tricloruro de Aluminio (AlCl_3) promovido con HCl. La secuencia es el siguiente:

Primero, se forma el ión carbonio por abstracción del ión hidruro.



En seguida se reordena el ión carbonio y cambia de posición un grupo CH_3 :



Finalmente se restituye el hidrógeno extraído.



El AlCl_3 promovido con HCl puede estar en fase líquida mezclado con el reactivo o en fase sólida soportado con un óxido de aluminio natural o carbón activado, esta reacción se efectúa entre 90 y 100°C y a una presión alrededor de 1.5MPa. [8].

7.3.2 SEGUNDO MECANISMO ACEPTADO:

El segundo mecanismo es el de Hidrogenación – Deshidrogenación que utiliza un catalizador preparado con zeolita tipo Mordenita y un metal como el Platino, considerado como agente deshidrogenante. La secuencia es la siguiente, la n-parafina reactante es deshidrogenada a una n-olefina sobre la superficie del metal (sitio metálico), luego esta n-olefina es transportada en fase gaseosa desde el metal a un sitio ácido de la zeolita, donde es transformada en iso-olefina. Esta iso-olefina es de nuevo transportada del sitio ácido a la superficie del metal para ser hidrogenada a una iso-parafina [25].

En realidad este mecanismo está un tanto simplificado puesto que el mecanismo de la reacción de isomerización está dividida en deshidrogenación, protonación, isomerización e hidrogenación, es decir al mecanismo explicado anteriormente habría que agregarle después de la formación de la n-olefina, la formación del ión n-carbonio y luego la formación del ión iso-carbonio [27].

En la Figura 10 se muestra el comportamiento de este mecanismo y la Figura 11 [26] muestra el mecanismo de formación de todos los isómeros que se forman cuando ocurre la isomerización de los hidrocarburos C₅/C₆.

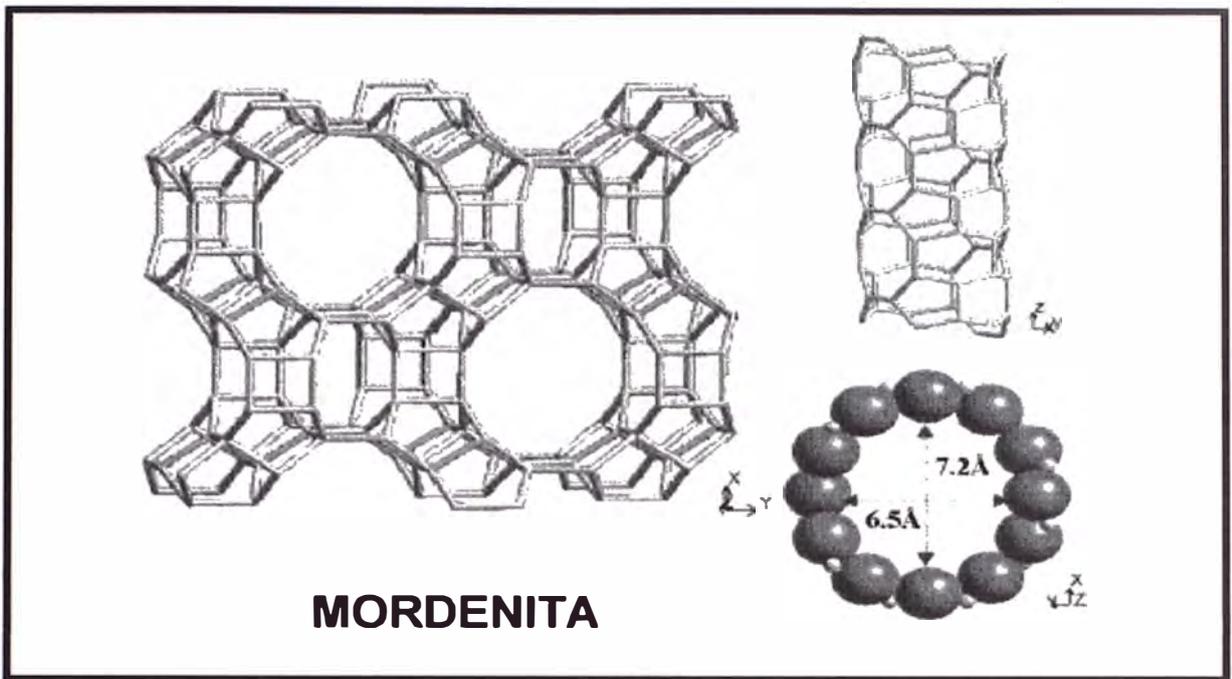


Figura 8. Estructura de la zeolita Mordenita.

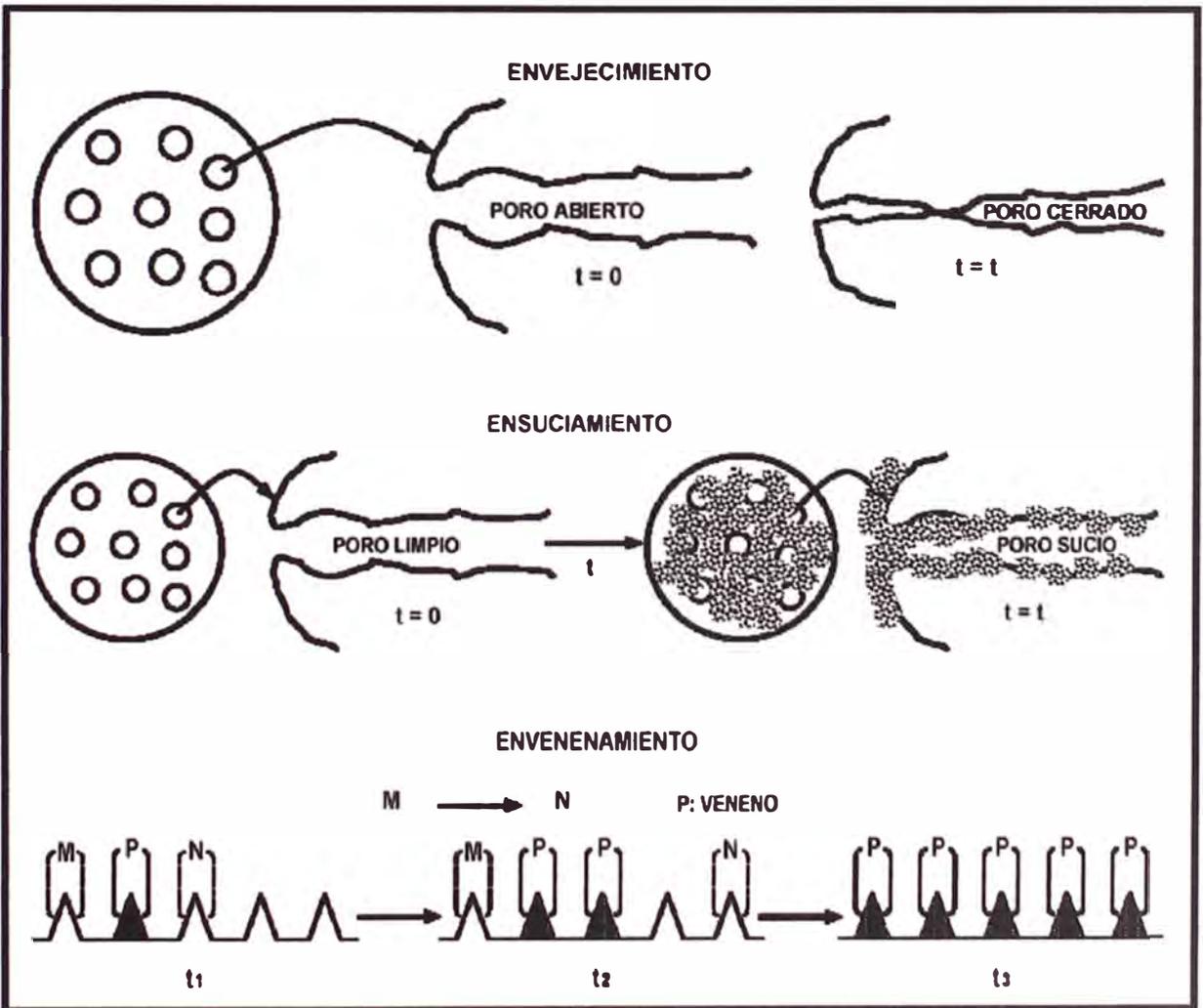


Figura 9. Fenómenos de Desactivación de Catalizadores

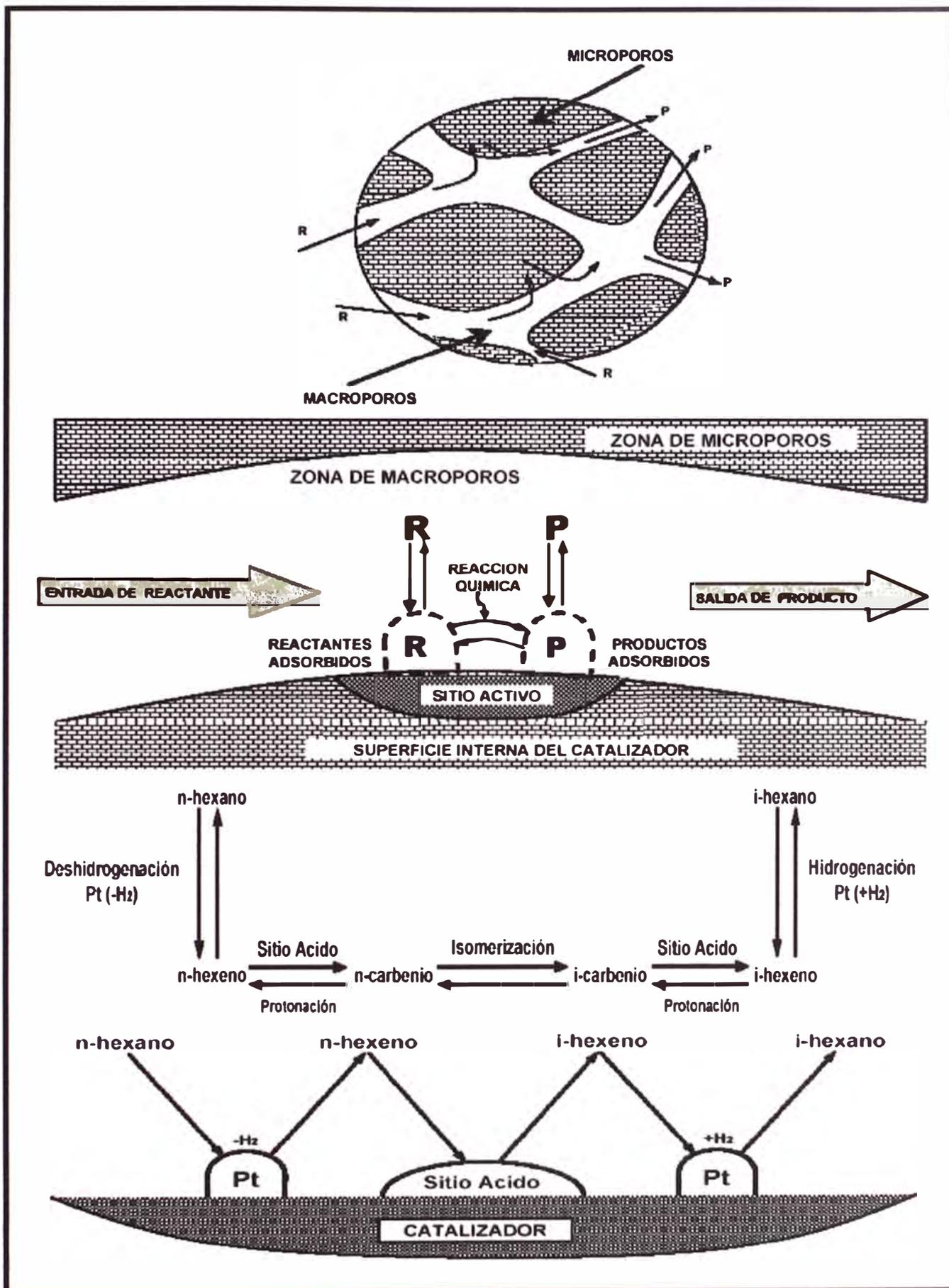


Figura 10. Mecanismo de la Reacción de Isomerización.

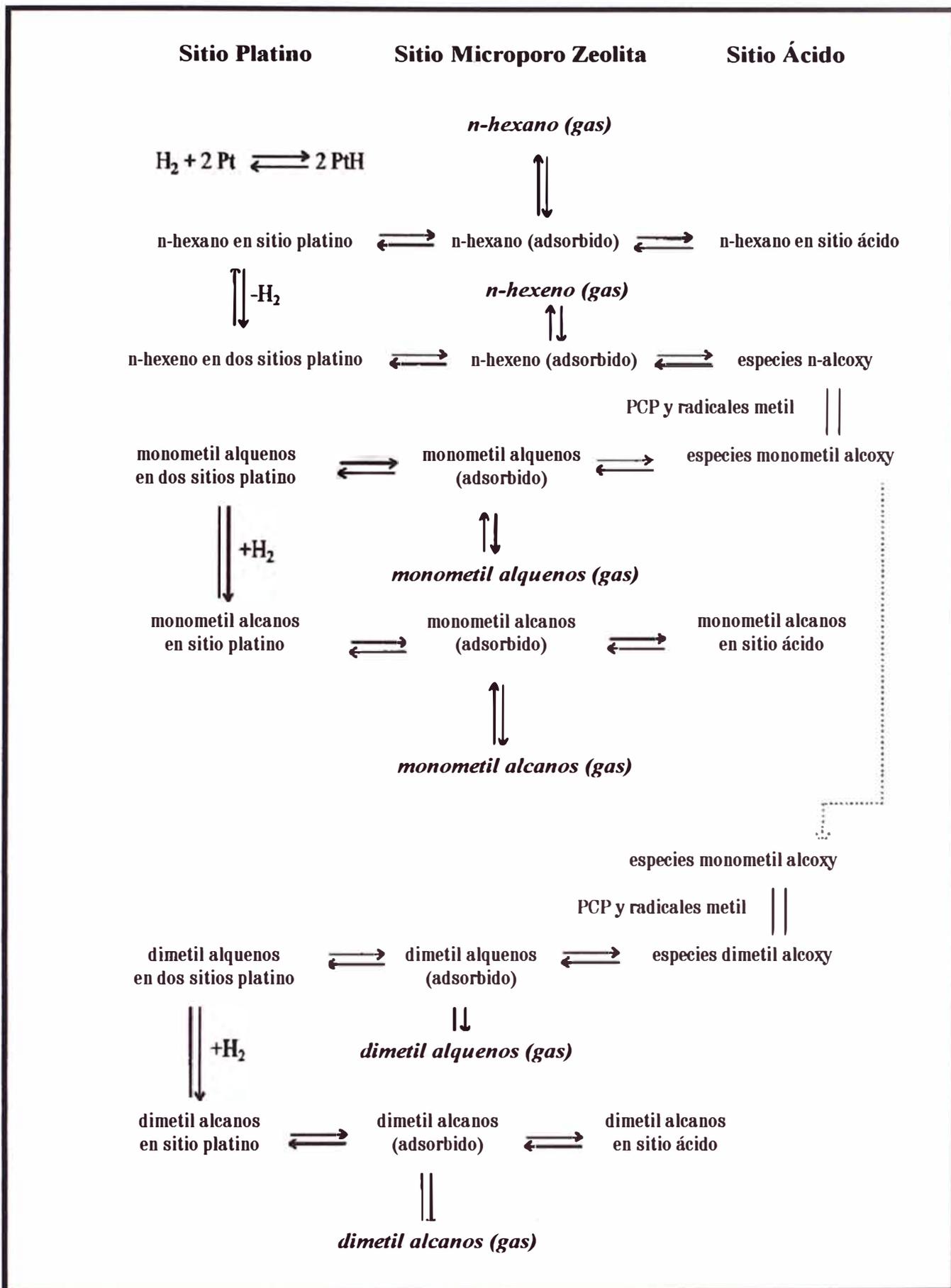


Figura11. Mecanismo de la formación de Hidrocarburos de Isomerización [26].

7.4 PATENTES DE ISOMERIZACION VIGENTES:

En esta parte del trabajo mencionaremos las diferentes patentes del proceso de isomerización que se encuentran vigentes, de las cuales seleccionaremos la patente que mejor se acomode a nuestras exigencias según condiciones de operación tales como temperatura, alimentación o carga, presión, tipo de catalizador, flujo de hidrógeno y otras.

7.4.1 ISOMERIZACION DE HIDROCARBUROS C₆ SATURADOS EN DOS ETAPAS: [9]

Inventores : Fan-nan Lin, Bartlesville, Edgar Durand Davis.
Compañía : Phillips Petroleum Company.
Patente : 6133496 (Oct. 17, 2000).

Descripción: Un importante aspecto del presente proceso de isomerización, es el uso de hidrocarburos C₆ saturados como alimentación. La alimentación puede comprender hidrocarburos C₆ saturados que incluye metilciclopentano y n-hexano. La alimentación puede comprender n-hexano en el rango de 1 hasta 99% en peso basado en el peso total de la alimentación del hidrocarburo. Asimismo metilciclopentano en el rango de 1 hasta 60% en peso basado en el peso total de la alimentación del hidrocarburo.

Esta patente presenta dos zonas de isomerización (dos reactores):

Primer Reactor: La alimentación puede ser isomerizada de una manera conveniente produciendo una "primera corriente intermedia" que comprenda metilciclopentano, ciclohexano, n-hexano e isohexano. El isohexano puede estar en la forma de 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2,3-dimetilbutano y 2,2-dimetilbutano. De preferencia el isohexano es 2,2-dimetilbutano.

La isomerización dentro de esta primera zona de reacción se lleva a cabo en presencia de hidrógeno y bajo ciertas condiciones de reacción tales que la “primera corriente intermedia” tenga un incremento en la concentración del ciclohexano comparado con la concentración del ciclohexano de la alimentación. Tales condiciones de reacción son aquellas en las que la conversión del metilciclopentano a ciclohexano sea mayor que el 40% en peso basado en el peso total del metilciclopentano introducido a esta primera zona de reacción.

La temperatura de reacción está en el rango de 130-190°F., la presión en el rango de 250-1000psig., y una velocidad espacial (LHSV) de alimentación, definida como centímetros cúbicos (cc.) de carga líquida por cc. de catalizador por hora, en el rango de 0.5-10 h⁻¹. La relación molar entre el hidrógeno y el hidrocarburo saturado está en el rango de 0.02:1-2:1.

La composición catalítica en este reactor debe ser capaz de convertir metilciclopentano a ciclohexano bajo las condiciones de reacción descritas anteriormente. El catalizador debe comprender por lo menos de un metal del grupo VIII como el Platino, un material poroso de 500 m²/g como es el caso de la Alúmina y un halógeno como el cloro en la forma del percloroetileno (PCE).

Segundo Reactor: La alimentación puede ser isomerizada de manera que produzca una “segunda corriente intermedia” comprendida de isohexano, n-hexano, metilciclopentano y ciclohexano. La isomerización en esta segunda zona de reacción se lleva a cabo con la presencia de hidrógeno y bajo ciertas condiciones tales que la “segunda corriente intermedia” tenga un incremento en la concentración del isohexano comparado con la concentración del isohexano de la “primera corriente intermedia”.

Las condiciones de operación del segundo reactor incluye una temperatura mayor que en la del primer reactor de forma tal que permita

una mayor producción de isohexano a partir de la isomerización del n-hexano comparado con la alta producción del ciclohexano a partir de la conversión del metilciclopentano ocurrida en el primer reactor.

La temperatura de la segunda zona de reacción está en el rango de 240-300°F., una presión en el rango de 250-1000psig., y una velocidad espacial (LHSV) en el rango de 0.5-10 h⁻¹. La relación molar entre el hidrógeno y el hidrocarburo saturado está en el rango de 0.02:1-2:1. La composición catalítica para este segundo reactor son similares a la del primer reactor.

La baja temperatura desarrollada en el primer cambia el equilibrio de la reacción del metilciclopentano a ciclohexano preferentemente hacia ciclohexano. La alta temperatura desarrollada en el segundo reactor cambia el equilibrio de la reacción del n-hexano a isohexano preferentemente hacia isohexano.

En la Figura 12 (Anexo E) se describe con mayor detalle la patente de referencia, que incluye un primer reactor de isomerización denominado 100 y que tiene una pared interior llamada 102 el cual define a la primera zona de reacción. El primer reactor de isomerización 100 está conectado con la corriente 104 que es la que proporciona la alimentación con una composición en metilciclopentano y n-hexano. La corriente 104 está también conectado a las corrientes 106 y 108 que proporcionan el hidrógeno y el cloro respectivamente. La primera zona de reacción proporciona los medios para la isomerización de la alimentación, produciéndose la "primera corriente intermedia" que contiene ciclohexano, n-hexano e isohexano.

El reactor 100 está conectado al primer separador 112 a través de la corriente intermedia 110. En el separador 112 se separa una primera corriente de producto 114 (fondos) que contiene ciclohexano y que es retirado para un posterior procesamiento. Asimismo, una segunda corriente intermedia 116 (tope) conteniendo n-hexano.

La corriente 116 está conectado a las corrientes 122 y 124 que proporcionan hidrógeno y cloro respectivamente y son enviados hacia un segundo reactor de isomerización 118 que tiene una pared interior 120 definiéndose así la segunda zona de reacción. Esta zona proporciona los medios para la isomerización de la “segunda corriente intermedia” con el objeto de producir una corriente de producto compuesto principalmente de isohexano. El reactor 118 está conectado a un segundo separador 128 a través de la corriente de productos 126. Del separador 128 se desprende por el tope la corriente de producto 130 conteniendo isohexano, el cual es enviado para un posterior procesamiento. Por el fondo se obtiene la corriente 132 conteniendo n-hexano, metilciclopentano y ciclohexano.

La corriente 132 es enviado a un tercer separador 134 del cual se obtiene por el tope la corriente 136 con producto n-hexano y por el fondo, la corriente 138. Esta última corriente se subdivide en dos, una es la corriente de fondos 140 que es enviada a recirculación, la otra es enviada a un posterior procesamiento

7.4.2 PROCESO INTEGRADO PARA LA ISOMERIZACION DE C₄, C₅ Y C₆: [16]

Inventores : Brian H. Johnson, Arlington Heights.

Compañía : UOP, Des Plaines, Ill.

Patente : 5082989 (Jan. 21, 1992).

Descripción: Este invento simplifica la isomerización simultanea de cargas C₄, C₅-C₆. Si las ofertas significan costos y ventajas operacionales para una unidad recientemente diseñada y es beneficioso en la ampliación de una unidad de isomerización existente para o agregar una mejora en la capacidad de isomerización de butano. Por ejemplo, la capacidad de isomerización del butano puede ser incorporada en una unidad de isomerización C₅-C₆ existente adicionando equipos de una mayor unidad como un secador de butano, un intercambiador de carga y

uno o dos reactores. Las alimentaciones que pueden usarse en este invento incluye fracciones de hidrocarburos rico en parafinas normales C_4 y fracciones de hidrocarburos rico en parafinas normales C_5-C_6 .

Tal como muestra la Figura 13 (Anexo E), el proceso de esta patente usa una zona de isomerización C_4 , 10, una zona de isomerización C_5-C_6 , 12, y un medio común de separación 14. Este proceso usa dos corrientes de alimentación, una primera alimentación para isomerizar C_4 y una segunda para isomerizar C_5-C_6 .

Zona de Isomerización 10: La carga de butanos secado en el secador 17 es llevado por la corriente 16 el cual es mezclado con la corriente 20 que contiene hidrógeno y que viene del secador 21. Esta mezcla forma la primera carga combinada. La corriente 22 que lleva esta carga combinada pasa por el intercambiador de calor 24 calentándose con el efluente de la zona de isomerización 10 llevado por la corriente 29. El calentamiento final de la carga combinada se logra con un calentador 26 que intercambia calor con vapor de media presión. Después del calentamiento final, la primera carga combinada entra al reactor 28. El efluente del reactor 28 conteniendo producto isomerizado C_4 es llevado por la corriente 29, enfriándose en el intercambiador de calor 30 y luego en el intercambiador 24, luego entra a la zona de separación 14.

Zona de Isomerización 12: La carga C_5-C_6 es transportado por la corriente 18 hasta el secador 19, esta corriente lleva la segunda carga y se mezcla con el reciclo de hidrógeno llevado por la corriente 32 produciéndose de esta manera la carga combinada llevada por la corriente 34 la cual es calentada por los intercambiadores de calor 36, 38 y 30. La línea 34 entrega esta segunda carga al reactor 40. En el reactor 40 se produce el isomerizado intermediario compuesto de isopentanos e isohexanos. La corriente 44 lleva el producto isomerizado intermedio a través del intercambiador 38 y luego al reactor 42 generándose el producto isomerizado C_5-C_6 . El producto isomerizado C_5-C_6 es retirado del reactor 42 por la corriente 46 que pasa por el intercambiador 36 y se

mezcla con el producto isomerizado C₄ llevado por la línea 29 para dar una mezcla de las dos corrientes la cual es llevada por la corriente 48.

Medio de Separación 14: La corriente 48 ingresa al condensador 50 que enfría el producto isomerizado combinado y enviado al separador 52 donde se recuperan por el tope hidrógeno y otros gases ligeros a través de la corriente 54 los cuales son comprimidos en el compresor de reciclo 55 reciclándolos a la zona de isomerización C₅-C₆ por la corriente 32. Los productos líquidos (fondos) van a la columna estabilizadora 56 por la corriente 58. La columna 56 opera para entregar una fracción de fondos 60 conteniendo hidrocarburos C₄ y más pesados y una fracción de tope 62 de hidrocarburos C₃ y ligeros. Los productos de fondo de la columna 56 son enfriados con la corriente de producto combinado 58 en el intercambiador de calor 64 antes de que ésta entre a la columna. La fracción de tope 62 de la estabilizadora son enfriados y separados en una corriente de gas y una de reflujo que retorna a la columna de separación 56. El gas neto de la columna estabilizadora 56 llevado por la corriente 62 ingresa a una sección de tratamiento (scrubber - limpiador) 66 que entra en contacto con una solución de tratamiento para neutralizar y/o remover los compuestos ácidos que se pueden originar con la adición de los cloruros en la zona de isomerización y pueden estar presentes en la corriente de gas. Después del tratamiento, el gas neto es removido del proceso por la corriente 63 que normalmente es usado como gas combustible.

Según la Figura 14 (Anexo E), el producto isomerizado de la zona de isomerización C₄ entra en contacto directamente con el producto isomerizado de la zona de isomerización C₅-C₆ y el medio de separación 14, es decir no hay reciclo de hidrógeno. Este arreglo simplifica el proceso de la Figura 13 por la eliminación del separador de producto 52, el compresor de reciclo 55 y el calentador 30.

La corriente de alimentación C₄ entra al proceso por la corriente 16 y después de secarse en el secador 17 es combinado con el hidrógeno de

la corriente 20 secado previamente en el secador 21. La primera carga combinada se toma por la corriente 22 y pasa a la primera zona de isomerización 10 similar a lo descrito en la Figura 13. El efluente del reactor 28 es tomado por la corriente 100 que pasa a través del intercambiador 24 para calentar la carga entrante al reactor.

Dependiendo de la capacidad de flujo en los reactores de la zona de isomerización C_5-C_6 , todo o una porción del producto de la zona de isomerización 10 es mezclado con la segunda carga combinada de la zona de isomerización 12 llevado por la corriente 34 para proporcionar una carga combinada llevada por la corriente 34'. Es preferible combinar todo el producto isomerizado de la corriente 100 con la segunda carga combinada para permitir que todo el hidrógeno y el calor disponible en esta corriente sea utilizado. Una limitación de la capacidad de flujo proviene de las limitaciones de la velocidad espacial en los reactores de la zona de isomerización 12. Si la zona de isomerización C_5-C_6 no tiene suficiente capacidad de flujo por el efluente de la zona 10, una porción del efluente 100 es desviado al efluente de la zona 12 por la corriente 102. Si el flujo a través de la corriente 102 es grande, un calentador similar al calentador 30 mostrado en la Figura 13 debe ser usado para calentar la segunda carga con la corriente 102.

Así, el efluente de la zona de isomerización C_4 puede ser dividida en las corrientes 100 y 102, la división es regulada para controlar la velocidad espacial en la zona de isomerización 12, la cantidad de hidrógeno y el calor adicionado a la segunda carga a través de la corriente 100. Cuando todo el hidrógeno requerido por la zona de isomerización 12 no puede proporcionarse por el efluente de la zona de isomerización 10, una porción de hidrógeno para la zona 12 es proporcionado desviando una porción de hidrógeno de la corriente 20 en la corriente 104.

Todos los efluentes de ambas zonas de isomerización son eventualmente combinados y entran juntos a una zona de separación 108 a través de la corriente 110. El efluente combinado es llevado por la corriente 110 hasta

el condensador 112 y luego a la columna estabilizadora 56. Puesto que ambas zonas de isomerización operan con una mínima razón de hidrógeno a hidrocarburo, no hay necesidad de un separador de producto para recuperar hidrógeno para reciclarlo a las zonas de isomerización. La operación en la zona de estabilización 56 es similar al mostrado en la Figura 13.

Las condiciones de operación dentro de las zonas de isomerización son seleccionadas para proporcionar una buena selectividad del producto isomerizado. La zona de isomerización C₄ opera a bajas presiones en el rango de 700-4000KPa y una elevada temperatura en el rango de 100-320°C requerido por la actividad del catalizador. La velocidad espacial (LHSV) en el reactor debe estar en el rango de 2-10 h⁻¹. Altas concentraciones de hidrógeno tienden a inhibir la isomerización del butano por la reducción de la presión parcial del butano en la fase vapor reduciendo de esta manera la tasa de reacción, por consiguiente altas relaciones de hidrógeno a hidrocarburos en la zona de isomerización C₄ debe ser evitado. En general, de preferencia la relación hidrógeno a hidrocarburo está en el rango de 0.05-0.5.

La zona de isomerización C₅-C₆ opera a ciertas condiciones para maximizar la isomerización de hidrocarburos C₅ y C₆. Así, la temperatura dentro de la zona de reacción debe estar en el rango de 90-225°C. Bajas temperaturas de reacción favorecen el equilibrio de la mezcla de isoalcanos C₅ y C₆ con respecto al n-pentano y n-hexano. La presión debe estar en el rango de 2000-3000KPa. La velocidad espacial (LHSV) en el reactor debe estar en el rango de 0.5-4 h⁻¹. La razón hidrógeno a hidrocarburo debe ser de 1 o menos para proporcionar suficiente exceso de hidrógeno para la operación en la zona de isomerización. Aunque ningún hidrógeno se consume en las reacciones de isomerización, la zona de isomerización usualmente tiene un consumo neto de hidrógeno que a menudo es el llamado requisito de hidrógeno estequiométrico que está asociado con varias reacciones que ocurren de paso, estas reacciones de paso pueden ser principalmente las de craqueo, otras

reacciones que también consumen hidrógeno incluye la saturación de olefinas y aromáticos.

El catalizador usado en esta patente puede ser practicado usando una variedad de diferentes composiciones de catalizador y no es limitado para un catalizador particular. De preferencia, el catalizador de isomerización consiste de un catalizador en una base alúmina conteniendo platino con un cloruro.

7.4.3 PROCESO DE ISOMERIZACION C₅/C₆: [12]

Inventores : Richard M. Foley.
Compañía : Shell Oil Company.
Patente : 5059741 (Oct. 22, 1991).

Descripción : La presente patente involucra un proceso integrado para la producción de un pool de gasolinas con altos valores de octano a partir de una alimentación que contiene n-pentano y n-hexano por contacto con un catalizador de isomerización.

El diagrama de flujo del proceso de esta invención se muestra en la Figura 15 (Anexo E) y es iniciada por la introducción del hidrocarburo a través de la línea 1 hacia la zona de isomerización o a la primera zona de separación.

Etapas de Isomerización: La alimentación que ingresa por la corriente 1 es introducida a la zona de isomerización 2. Una alimentación ilustrativa tiene 1.05% en peso de C₁ a C₄, 30.31% en peso de nC₅, 30.80% en peso iC₅, 11.47% en peso de nC₆, 14.37% en peso de 2-metilpentano, 5.69% en peso de 3-metilpentano, 2.43% en peso de 2,3-dimetilbutano, 1.77% en peso de 2,2-dimetilbutano, pequeñas cantidades de cicloparafinas, aromáticos y C₇ pueden ser utilizados. El efluente de la isomerización, corriente 4, típicamente está compuesta de parafinas con altos valores de octano tales como parafinas C₅ monoramificados

(isopentano) y parafinas C_6 diramificados (2,2-dimetilbutano y 2,3-dimetilbutano); y parafinas de bajos valores de octano tales como las normal parafinas C_5 , normal parafinas C_6 , parafinas C_6 monoramificados (2-metilpentano y 3-metilpentano), además de hidrocarburos ligeros C_1 - C_4 . Parafinas con más de 6 átomos de carbono son craqueados en cadenas parafínicas C_6 o más pequeñas.

El catalizador usado en la zona de isomerización 2 comprende un metal catalítico seleccionado del Grupo VIII B tales como el platino, paladio, osmio, rutenio, iridio, y/o rodio. El metal catalítico debe estar depositado en una base alúmina que se ha activado por la adición de cloro. El metal catalítico también puede ser depositado en una zeolita como la mordenita. Las condiciones de operación presentes en la zona de isomerización 2 son selectivas para maximizar la conversión de las normal parafinas y las monometil parafinas a parafinas dimetilramificadas. Este tipo de isomerización es favorecido en la fase vapor con un catalizador de lecho fijo. Es deseable, una corriente de venteo de hidrógeno o hidrocarburo ligero para ser removido de la zona de isomerización por la corriente 3. Típicas temperaturas de operación están en el rango de 200-400°C., con presiones de 10-40bar.

Primera Etapa de separación de productos: El efluente de la zona de isomerización, corriente 4, es enviado a la primera zona de separación de productos 6, que está diseñado para separar compuestos de alto octanaje tales como el isopentano y parafinas C_6 diramificadas con respecto a las normal parafinas C_5 , normal parafinas C_6 y parafinas C_6 monoramificadas. La primera etapa de separación 6 puede estar constituida de una columna de destilación, esta etapa de fraccionamiento puede ser diseñado para recuperar el isopentano como una corriente de tope y una corriente de fondos que contiene normal parafinas C_5 , normal parafinas C_6 , parafinas C_6 monoramificadas y parafinas C_6 diramificadas. La corriente 7 de hidrocarburos ligeros son a veces generados durante la isomerización y pueden ser removidos por la etapa de destilación. La corriente 8 de isopentano son mezclados con el efluente 12 de la

segunda zona de separación 10 que típicamente contiene dimetilbutanos y ocasionalmente presenta pequeñas cantidades de cicloparafinas los cuales forman los componentes de la gasolina de la presente invención.

Segunda Etapa de separación de productos: Los fondos de la primera zona de separación 6, corriente 9, es enviada a una segunda zona de separación de productos 10, que puede comprender un simple lecho adsorbente o puede comprender desde 2 hasta 20 lechos adsorbentes y se operará en un modo de adsorción / desorción como explica la patente U.S. Pat. No. 4,210,771. Cada lecho adsorbente puede contener un simple tamiz molecular de forma selectiva o puede contener secciones múltiples en la que cada uno contiene tamices de forma selectiva, teniendo tamaños de poros de diferentes dimensiones. El tamiz molecular de esta categoría no sólo debe ser capaz de adsorber n-hexano sino también metilpentanos de los dimetilbutanos. El tamiz molecular preferido tiene un miembro de ocho y diez anillos y dimensiones de poros entre 5.5×5.5 y $4.5 \times 4.5 \text{Å}$.

Típicamente, la corriente de fondos 9 es carga para el lecho adsorbente que opera en relación paralela a los otros. Cuando uno de los lechos adsorbentes de la segunda zona de separación 10 es saturado con normal parafinas y parafinas monoramificadas, la operación del lecho adsorbente es cambiado de un ciclo de adsorción a un ciclo de desorción, luego, las normal parafinas y las monoramificadas son desorbidos de los tamices moleculares y enviados por la corriente 14 hacia la zona de isomerización 2 para seguir ramificándose. Después que se ha culminado con el ciclo de desorción, las parafinas diramificadas, corriente 12, que no fueron adsorbidos en la segunda zona de separación 10, son colectados, junto con el mencionado isopentano, corriente 8, recuperado de la primera zona de separación 6, para formar el pool de gasolinas de refinería, corriente 13, con el número de octano deseado.

Etapas de Pre-Isomerización: En algunos casos, la carga puede contener un alto porcentaje de parafinas ramificadas, más del 40%, y/o una relativa alta concentración de aromáticos, más del 1%. En estos casos, la carga 1 puede ser introducida directamente a la primera zona de separación de productos 6. Por el alto octanaje de las parafinas ramificadas, estas son separadas y recuperadas como gasolina en la primera zona de separación 6 y la segunda zona de separación 10. Los remanentes de normal parafinas y las monoramificadas que tienen bajo número de octano, son enviados a la zona de isomerización 2 para producir parafinas diramificadas. Un aspecto ventajoso de esta etapa de pre-isomerización es el hecho de que el alto octano de las parafinas ramificadas como el isopentano y los dimetilbutanos no sean pasados a la zona de isomerización 2, debido a que las reacciones de isomerización se encuentran en equilibrio químico. Otro aspecto ventajoso es el hecho de que los aromáticos no sean pasados a la zona de isomerización 2, debido a que tienden a generar una cantidad grande de calor en el reactor como resultado de la reacción de hidrogenación originando reacciones de craqueo.

7.4.4 PROCESO DE ISOMERIZACION: [19]

Inventores : William C. Rahlwes, Old Ocean.

Compañía : Phillips Petroleum Company.

Patente : 4655484 (Apr. 7, 1987).

Descripción : Una alimentación típica de refinería contiene n-hexano, isohexano, metilciclopentano, ciclohexano y benceno. Semejantes cargas son alimentadas a través de la corriente 10 de la Figura 16 (Anexo E). La corriente 10 es enviada a una preliminar etapa de fraccionamiento que incluye una primera etapa 12 (deisohexanizadora, DeIC₆) y una segunda etapa 14 (demetilciclopentanizadora, DeMCP). En la primera etapa 12, una corriente de tope rica en isohexano es descargado a través de la línea 16 y una fracción de fondos conteniendo n-hexano, isohexano remanente, metilciclopentano, ciclohexano y benceno, es descargado a

través de la corriente 18, la cual se envía a la segunda etapa 14, donde se separa en una fracción de fondos rica en ciclohexano que se descarga a través de la corriente 20 y una corriente de tope conteniendo n-hexano, isohexano, metilciclopentano, ciclohexano remanente y benceno, es descargado por la línea 22.

La corriente 22 se envía a un reactor de hidrogenación 24 para convertir el benceno en ciclohexano. Las condiciones de operación en la zona de hidrogenación está en el rango de 350-450°F y una presión de 400-500psig. Los catalizadores que pueden ser empleados son los convencionales a base níquel o platino.

El efluente de la etapa de hidrogenación 24 es llevado por la corriente 26 conteniendo principalmente n-hexano, isohexano, metilciclopentano y ciclohexano. Convencionalmente esta es la alimentación para la etapa de isomerización, pero para prevenir un aumento de isohexano y el paso de n-hexano en esta etapa, la corriente 26 es enviado a una etapa de fraccionamiento 28 (dehexanizadora, DeC₆), en la que una corriente de tope rica en n-hexano e isohexano es separado y descargado por la línea 30. El resto de la alimentación que comprende principalmente metilciclopentano, ciclohexano y n-hexano remanente, es descargado por los fondos de 28 a través de la corriente 32 y enviado a la unidad de isomerización 34.

Se estima que la carga a la unidad de isomerización 34 se reduce a un tercio de la corriente de alimentación 26. Esta reducción en la carga tiene un número de ventajas, por ejemplo: los requerimientos de reducción de energía, incremento del tiempo de contacto, incremento de la conversión de metilciclopentano a ciclohexano y reducción de la actividad del catalizador.

La isomerización se lleva a cabo de una manera convencional en presencia de un catalizador bajo condiciones conducentes para la optimización de la conversión de metilciclopentano a ciclohexano.

Condiciones generales de reacción incluye una temperatura de 150-160°F y una presión de 150-170psig. El tiempo de residencia usualmente está en el rango de 30-90 minutos. Un catalizador convencional debe ser usado, por ejemplo, un cloruro de aluminio complejo, también pueden ser usados catalizadores tipo platino en alúmina.

La corriente de tope 30 es enviada a un segundo fraccionamiento 36 (deisohexanizadora DeIC₆) donde se separa una corriente de tope rica en isohexano a través de la línea 38 y una corriente de fondos rica en n-hexano descargado a través de la línea 40. El efluente de la unidad de isomerización 34 que contiene ciclohexano, metilciclopentano no reaccionado e isohexano se descarga por la corriente 42 hacia un tercer fraccionamiento que incluye una primera etapa 44 (demetilciclopentanizadora DeMCP), una segunda etapa 46 (separador de IC₆) y una tercera etapa 48 (deisohexanizadora, DeIC₆).

En la primera etapa 44, una corriente de tope rica en metilciclopentano e isohexano es descargado por la línea 50 y una corriente de fondos rica en ciclohexano e hidrocarburos pesados es descargado por la línea 52. La corriente de tope 50 puede ser directamente reciclada a través de la corriente 54 hacia la etapa de isomerización 34 y/o la etapa de fraccionamiento 28 y/o pasada a través de la corriente 56 hacia la segunda etapa 46.

En la segunda etapa 46, la corriente de tope 50 y luego la 56 es separada por una corriente de tope rica en isohexano a través de la línea 58 y una corriente de fondos 60 rica en metilciclopentano no reaccionado que es enviado para reciclo a través de la corriente 62 de dos formas: reciclándolo a la etapa de isomerización 34 o a la etapa de fraccionamiento 28 pasando por las corrientes 64 y 66 respectivamente. Otra alternativa, el reciclo de la corriente 66 puede ser pasado a través de la corriente 68 y combinado con la carga de la etapa de fraccionamiento 28 y/o preferentemente, pasarlo a través de la corriente 70 adyacente (ingresando por los platos de fondos) a la fraccionadora 28.

En una operación alternativa, la corriente de tope de la etapa de fraccionamiento 44 es pasada a través de la corriente 54, enviándolo directamente como reciclo a la etapa de isomerización 34 o a la primera etapa de fraccionamiento 28, obviamente, este último modo de operación elimina todavía otra etapa de fraccionamiento, es decir la segunda etapa 46. En cualquiera de los modos de operación, la corriente de fondos de la primera etapa 44 es carga para la tercera etapa 48 en el que es separado en una corriente de tope 72 rica en ciclohexano y una corriente de fondos 74 conteniendo hidrocarburos más pesados que el ciclohexano.

7.4.5 PROCESO DE ISOMERIZACION PARA LA PRODUCCIÓN DE 2,3-DMB: [20]

Inventores : J. W. Adriaan Sachtler, Des Plaines.

Compañía : UOP, Des Plaines, Ill.

Patente : 5326925 (Jul. 5, 1994).

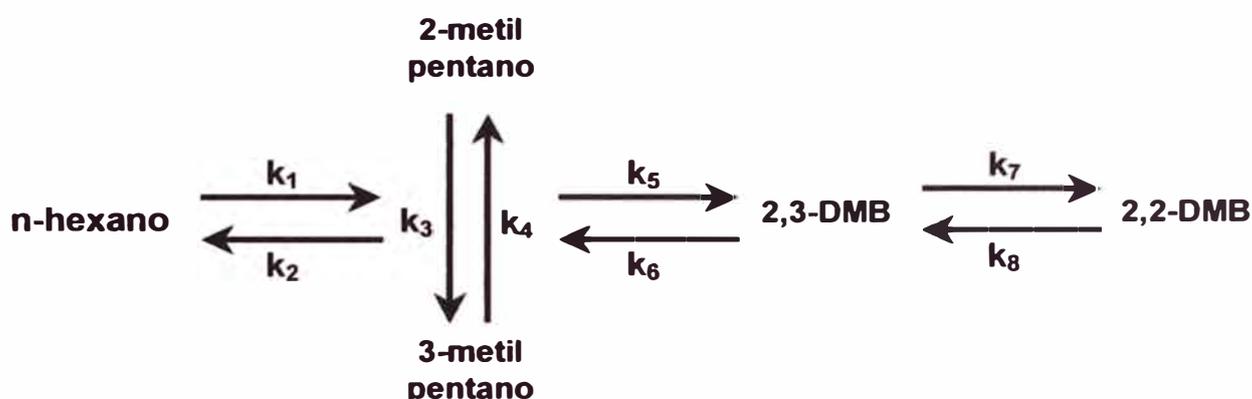
Descripción : Esta invención utiliza una combinación de dos zonas de isomerización y una zona de separación para convertir las parafinas C₆ en productos de alto número de octano. El arreglo básico del proceso es mostrado en la Figura 17 (Anexo E).

En este proceso una corriente 10 que contiene hexano en la alimentación pasa a la zona de reacción 12. La corriente de reciclo 14 de n-parafina retorna a la zona de reacción 12 que opera a condiciones dadas para maximizar la conversión de las n-parafinas a metilpentano; sin embargo, la conversión de metilpentano a 2,2-dimetilbutano (2,2-DMB) es limitado para maximizar la producción de 2,3-DMB en el segundo reactor. Una corriente 16 lleva el efluente de la zona de isomerización 12 a la zona de separación 18 el cual proporciona una corriente de metilpentano llevado por la corriente 20 hacia la zona de reacción 22.

La zona de reacción 22 opera a condiciones de baja conversión para maximizar la conversión de metilpentano a 2,3-DMB y limitar la

producción de 2,2-DMB. La corriente 24 es el efluente de la zona de reacción 22 que retorna a la zona de separación 18 a través de la corriente 16. Las n-parafinas que entran a la zona de separación 18 recirculan a la zona de reacción 12 a través de la corriente 14 como previamente se describió. La corriente 26 retira un producto conteniendo 2,3-DMB.

Esta invención está basada en la reacción cinética para la isomerización de n-hexano. El esquema general para la reacción del normal hexano es resumido en la siguiente ecuación:



Las condiciones de la cinética de la reacción de varias reacciones resulta en una rápida interconversión entre metilpentano y 2,3-DMB. Por ejemplo, un sistema de isomerización catalizada con un ácido HF-BF₃ a 25°C. puede tener constantes directas de $k_1 = 12$, $k_3 = 116,000$, $k_5 = 58$ y $k_7 = 8.6$; y constantes inversas de $k_2 = 1.5$, $k_4 = 58000$, $k_6 = 200$ y $k_8 = 1.5$. Esta invención es arreglada para que el metilpentano sea convertido a 2,3-DMB con pequeña formación de n-hexano o 2,2-DMB. Sin embargo, para promover la conversión del metilpentano a 2,3-DMB, el proceso debe ser arreglado para limitar la producción de 2,2-DMB. Esto se logra ajustando las condiciones del proceso para bajar el paso de la conversión del metilpentano. Para lograr finalmente la completa conversión del metilpentano a 2,3-DMB, el metilpentano no reaccionado es separado del efluente del reactor y reciclado hacia la zona de reacción.

El catalizador preferido para la primera zona de isomerización es el platino-alúmina-cloruro. Las condiciones de operación dentro de la primera zona de isomerización son seleccionadas para maximizar la producción de metilpentano de n-hexano. La temperatura está en el rango de 40–300°C y una presión de 15-40barg. La razón de volumen de alimentación al volumen de catalizador, referido como velocidad espacial del líquido por hora (LHSV) está en el rango de 5-30h⁻¹. También se requiere una relación hidrógeno/hidrocarburo en el rango de 0.05 hasta 5. Las condiciones de operación dentro de la segunda zona de isomerización son seleccionados para maximizar la producción de 2,3-DMB. La temperatura debe estar en el rango de 0-300°C y una presión en el rango de 15 a 40barg. Estas condiciones incluyen rangos de LHSV de 10-60h⁻¹

El efluente de la primera zona de reacción es pasado a una zona de separación. Con suerte la zona de separación separa el efluente de la primera y segunda zona de reacción en: una corriente de reciclo de normal parafinas que contiene todas las normal parafinas no reaccionadas, una corriente de producto teniendo todo el C₅ y bajas cantidades de isoparafinas y DMB's; y, una corriente de alimentación para la segunda zona de isomerización que contiene metilpentanos.

Esta invención no está limitado para un particular método de separación, pues puede usar cualquier tipo en la zona de separación de forma tal que aproveche la separación ideal. La zona de separación puede incluir un número de secciones de separación que pueden ser adsorción, fraccionamiento, membranas o otras tecnologías de separación. La zona de separación puede consistir de más de una sección de separación.

La Figura 18 (Anexo E) muestra tal arreglo, donde una alimentación que contiene n-hexano entra a la zona de reacción 50 a través de la corriente 52 junto con el reciclo de n-parafinas llevado por la corriente 54. El efluente que contiene n-parafinas y metilpentanos pasan del reactor 50 a la sección de separación 56 a través de la corriente 58. La sección de

separación 56 recupera las n-parafinas reciclándolo a la primera zona de reacción a través de la corriente 54 y el efluente remanente pasa de la primera zona de reacción a una segunda sección de separación 62 a través de la corriente 60. La segunda sección 62 también recibe el efluente de la segunda zona de reacción 68 vía la corriente 64. Una corriente 66 conteniendo metilpentano pasa de la sección 62 a la zona de reacción 68 que opera a bajas condiciones de conversión para proporcionar una corriente que contiene 2,3-DMB el cual es retornado por la corriente 64 a la zona de separación 62 donde se recupera los DMB's como productos llevado por la corriente 70. En semejantes arreglos cualquier hidrocarburo C₅ presente en el proceso puede ser recuperado como una corriente de producto de DMB.

7.4.6 COMPARACION DE LAS PATENTES:

En la Tabla 5 se muestra un resumen y una comparación de las patentes vigentes usadas para el análisis del proceso de isomerización. En ella podemos notar entre otras cosas la importancia de la producción de hidrocarburos de alto numero de octano. La descripción de la patente seleccionada se menciona a continuación.

7.4.7 SELECCIÓN DE LA PATENTE:

El criterio para la selección de la patente de isomerización de parafinas C₅-C₆ tiene como objetivo principal la obtención de productos de mayor octanaje, tales como los Isopentanos y los Dimetilbutanos (ver Tabla 1 del capítulo 3), además, la composición del producto final debe tener la menor cantidad de hidrocarburos aromáticos como el benceno.

Bajo el criterio mencionado líneas arriba y debido a que una patente es una concesión legal emitida por un gobierno que permite al inventor excluir a otras personas de fabricar, utilizar o vender un invento, declarado como propio, durante el plazo de vigencia de la misma, se

decidió desarrollar un proceso idealizado de forma tal que nos permita combinar dos o más patentes.

De las patentes descritas anteriormente, las que cumplen las condiciones descritas arriba son la N° 5059741 (C₅/C₆ Isomerization Process) y la N° 5326925 (Isomerization Process for 2,3-Dimethylbutane Production). La combinación de estas dos patentes generó un proceso idealizado, en el que adicionando o sustrayendo equipos de ambas patentes se puede lograr cumplir con las condiciones descritas anteriormente. Este nuevo proceso se muestra en la Figura 19 (Anexo E), y su descripción se detalla a continuación.

7.4.7.1 DESCRIPCION DE LA PATENTE SELECCIONADA:

La alimentación tiene una composición en hidrocarburos C₅ tales como n-pentano e isopentano, también en hidrocarburos C₆ tales como n-hexano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, benceno y metilciclopentano, además puede contener otros hidrocarburos del corte C₁-C₄. Esta carga es introducida a un sistema de adsorción con tamiz molecular para adsorber los hidrocarburos aromáticos y nafténicos, se debe mencionar también que alternativamente a este sistema, se puede usar un reactor para la hidrogenación de este tipo de hidrocarburos de forma tal que produzca mayor cantidad de hidrocarburos parafínicos.

La adsorción por tamiz molecular o la reacción de hidrogenación de hidrocarburos aromáticos se debe realizar por dos razones fundamentales: La primera, si el benceno entra en contacto con el hidrógeno en el reactor en donde se lleva a cabo la isomerización, esta va a producir la saturación o hidrogenación del benceno, el cual, por ser una reacción altamente exotérmica, incrementará la temperatura del reactor generando productos de craqueo o desintegración catalítica en detrimento de la

producción de isómeros (ver Figuras 25 A, B, C y D del Anexo F-4). La segunda, se trata de producir una gasolina que pueda cumplir con estándares medioambientales, es decir, con mínimas cantidades de hidrocarburos aromáticos.

Después de pasar por el sistema de adsorción o la hidrogenación de los hidrocarburos aromáticos, la corriente compuesta de parafinas C_5-C_6 se mezclan con la carga de hidrógeno conformando así la carga combinada que intercambia calor con la corriente de salida del reactor alcanzando la temperatura deseada para poder ingresar al reactor donde se llevará a cabo la isomerización.

La corriente de salida del reactor es enfriado hasta la temperatura de condensación de los hidrocarburos isomerizados, ingresando a un separador, en donde los gases no condensables (hidrógeno y otros ligeros) se separan por la parte superior recirculándose hasta la entrada del proceso. Por la parte inferior salen los productos condensados y van como carga a la deisopentanizadora (De-iC5) previamente calentado en un intercambiador de calor.

La deisopentanizadora tiene por función principal separar los productos ligeros (isopentano y otros) de los hidrocarburos C_6 . Para lograr esto, es importante operar a altas presiones. Los vapores que salen por el tope de la deisopentanizadora son enfriados para condensar los gases más pesados, separándose en un separador de los gases incondensables. Por la parte superior del separador salen los gases incondensables (Hidrógeno, etano, etc). Los productos condensados (isopentano) salen por el fondo del separador y son corriente en la producción de gasolinas isomerizadas.

La corriente que sale por el fondo de la deisopentanizadora son alimentadas a un sistema de adsorción con tamiz molecular para adsorber los productos no reaccionados como el n-pentano, n-hexano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, esta corriente es recirculada hacia la zona de reacción donde se mezclan con la alimentación. Los productos no adsorbidos como los dimetilbutanos son enfriados y enviados como corriente a la producción de gasolinas isomerizadas mezclándose con el isopentano producido.

Tabla 5: Comparación de patentes

	1	2	3	4	5
Título	Isomerización de hidrocarburos C₆ saturados en dos etapas.	Proceso integrado para la isomerización de C₄, C₅ y C₆.	Proceso de isomerización C₅/C₆.	Proceso de isomerización.	Proceso de isomerización para la producción de 2,3-DMB.
Compañía	Phillips Petroleum Company	UOP.	Shell Oil Company	Phillips Petroleum Company.	UOP.
N° de patente	6133496	5082989	5059741	4655484	5326925
Alimentación	n-hexano y metilciclopentano.	Hidrocarburos parafinicos C ₄ , C ₅ y C ₆ .	n-pentano y n-hexano.	n-hexano, metilciclopentano y benceno.	Hidrocarburos C ₆
N° de Reactores	2	2	1	2	2
Temperatura	130-190°F 240-300°F	100-320°C 90-225°C	200-400°C	350-450°F 150-160°F	40-300°C 0-300°C
Presión	250-1000psig. 250-1000psig.	700-4000KPa 2000-3000KPa	10-40bar	400-500psig 150-170psig	15-40bar 15-40bar
LHSV	0.5-10 h ⁻¹ 0.5-10 h ⁻¹	2-10 h ⁻¹ 0.5-4 h ⁻¹	-	-	5-30 h ⁻¹ 10-60 h ⁻¹
H ₂ /HC	2/1 2/1	0.05-0.5 1-1.5	-	-	0.05-5 0.05-5
Catalizador	Pt/Alúmina/Cl Pt/Alúmina/Cl	Pt/Alúmina/Cl Pt/Alúmina/Cl	Pt/Alúmina/Cl	Ni-Pt Pt/Alúmina/Cl	Pt/Alúmina/Cl Pt/Alúmina/Cl
Productos	Isohexano	iC ₄ , iC ₅ e iC ₆	iC ₅ y dimetilbutanos	Isohexano	2,3-DMB
Características	El primer reactor isomeriza ciclohexano y el otro, isomeriza las parafinas.	El primer reactor isomeriza los HCs. C ₄ y el otro reactor isomeriza los HCs. C ₅ -C ₆ .	Usa sistemas de adsorción con tamices moleculares para adsorber los productos de bajo número de octano.	El primer reactor hidrogena los HCs. Insaturados para producir más nC ₆ y el otro isomeriza estos HCs.	El primer reactor maximiza metilpentano y el segundo los dimetilbutanos.

CAPITULO 8.0

SIMULACIÓN DEL REACTOR DE ISOMERIZACION POR EL METODO MANUAL Y CON EL USO DE SIMULADORES

El objetivo en este capítulo es validar los datos reales de los reactores de planta con los obtenidos en cálculos manuales y por los simuladores. El propósito es verificar la confiabilidad de los simuladores usados para posteriormente simular todo el proceso de isomerización.

8.1 VALIDACION DE LOS SIMULADORES EN EL REACTOR DE ISOMERIZACION:

La simulación de procesos por computadora es una poderosa herramienta de gran utilidad para optimizar la operación de un proceso determinado, por tal motivo, para poder considerar a los simuladores, habrá primero que analizarlos y compararlos con datos reales de una planta a fin de validarlos y usarlos como herramienta indispensable en toda refinería de petróleo o en general, para la industria de procesamiento de hidrocarburos.

La simulación no solamente puede ser útil para el diseño de nuevos procesos y para la optimización de otros ya implantados, sino que además puede ser usada para la obtención de modelos de procesos existentes que, ajustados con datos reales de planta, pueden servir para:

- Investigar su comportamiento en condiciones estacionarias de proceso.
- Llevar a cabo el estudio de posibles estrategias de control.
- Desarrollar posteriormente modelos dinámicos (simulación en tiempo real) que puedan ser usados para investigar el comportamiento dinámico del proceso.

La validación del simulador que se consigna a posteriori depende enormemente de los datos de origen con que se le alimenta al mismo y también del modelo previamente desarrollado. En este trabajo, se intentará validar estos simuladores con datos de una planta de isomerización, además de los calculados que se puedan desarrollar manualmente.

8.2 SISTEMA REACCIONANTE:

Una carga típica para un proceso de isomerización es una gasolina primaria o una nafta, la cual tienen en su composición hidrocarburos C_5 , C_6 y C_7 distribuidos en hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos. Esta distribución hace que se forme un sistema reaccionante múltiple, los cuales están modelados en esquemas de reacción propuestos por Hosten y Froment [14] en el caso de hidrocarburos C_5 , para los hidrocarburos C_6 se tiene una relación de reacciones los cuales fueron formuladas por Marín y Froment [17] y finalmente Trimont [22] propuso un sistema de reacciones para los hidrocarburos C_7 . El conjunto de estas reacciones para estos hidrocarburos son mostradas en la Tabla 6.

Tabla 6: Sistema reaccionante para el Proceso de Isomerización.

Reacción	Tipo	r_i
n-Pentano \leftrightarrow i-Pentano	Isomerización	r_1
n-Hexano \leftrightarrow 2-Metilpentano	Isomerización	r_2
n-Hexano \leftrightarrow 3-Metilpentano	Isomerización	r_3
2-Metilpentano \leftrightarrow 3-Metilpentano	Isomerización	r_4
2-Metilpentano \leftrightarrow 2,3-Dimetilbutano	Isomerización	r_5
2,3-Dimetilbutano \leftrightarrow 2,2-Dimetilbutano	Isomerización	r_6
Benceno + 3H ₂ \leftrightarrow Metilciclopentano	Saturación de Aromáticos	r_7
Metilciclopentano + H ₂ \leftrightarrow n-Hexano	Rotura de Anillos Nafténicos	r_8
2-Metilpentano + H ₂ \leftrightarrow 2C ₅ ⁻	Desintegración Catalítica	r_9
3-Metilpentano + H ₂ \leftrightarrow 2C ₅ ⁻	Desintegración Catalítica	r_{10}
2,2-Dimetilbutano + H ₂ \leftrightarrow 2C ₅ ⁻	Desintegración Catalítica	r_{11}
n-Heptano \leftrightarrow 2-Metilhexano	Isomerización	r_{12}
2-Metilhexano \leftrightarrow 2,2-Dimetilpentano	Isomerización	r_{13}
Tolueno + 3H ₂ \leftrightarrow Metilciclohexano	Saturación de Aromáticos	r_{14}
Metilciclohexano \leftrightarrow Etilciclopentano	Isomerización	r_{15}
Etilciclopentano + H ₂ \leftrightarrow n-Heptano	Rotura de Anillos Nafténicos	r_{16}
2-Metilhexano + H ₂ \leftrightarrow 2C ₆ ⁻	Desintegración Catalítica	r_{17}

8.3 MECANISMO DE REACCION Y MODELO CINETICO:

Uno de los problemas fundamentales que se presenta cuando deseamos diseñar o simular la operación de un reactor es el conocimiento de los modelos cinéticos y los modelos del reactor.

Para efectos del trabajo que estamos desarrollando y además por la información con que se cuenta, vamos a considerar dentro de nuestro sistema reaccionante al catalizador bifuncional de metal soportado, en el cual, como ya se explicó anteriormente, las reacciones tienen lugar inicialmente en el metal

(deshidrogenación) originándose un intermediario que reacciona luego con el soporte (isomerización) finalmente produciéndose la hidrogenación para obtener el producto esperado.

La estrategia que vamos a usar para determinar los mecanismos catalíticos y heterogéneos se conoce como *enfoque Langmuir – Hinshelwood*, derivadas de las ideas de Hinshelwood con base en los principios de adsorción Langmuir. Este enfoque Langmuir – Hinshelwood fue estudiado y popularizado por Hougen y Watson, por lo que generalmente se les denomina Mecanismo o modelos LHHW (por las iniciales de sus apellidos).

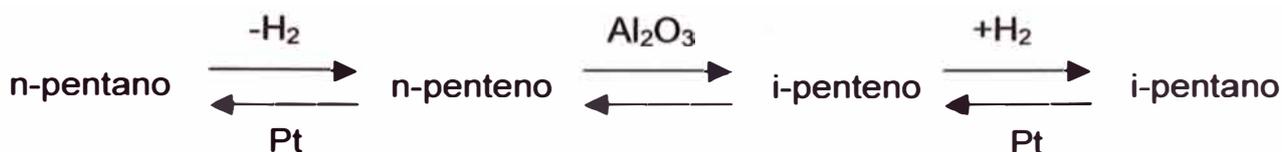
Este enfoque consiste en:

1. Suponer una sucesión de pasos en la reacción. Al escribir esta sucesión se debe considerar entre mecanismos como adsorción molecular o atómica, y sitio de reacción único o doble,
2. Escribir las leyes de velocidad para cada paso individual considerando que todos los pasos son reacciones reversibles, y
3. Postular un paso limitante de la velocidad y se usan los pasos no limitantes para eliminar todos los términos que dependen de la cobertura [11].

Es así que podemos tomar como ejemplo la isomerización del n-pentano en la presencia de un catalizador de platino en alúmina, donde:

- a) El n-pentano se adsorbe en el platino deshidrogenándose para formar n-penteno.
- b) El n-penteno se desorbe del platino, luego se adsorbe en la alúmina, donde se isomeriza a i-penteno y se desorbe de la alúmina.
- c) Posteriormente se adsorbe en el platino, donde se hidrogena para formar i-pentano.

La secuencia de reacción química es:



El mecanismo más aceptado para la isomerización de una parafina lineal es el propuesto por el modelo cinético del tipo LHHW y contempla las siguientes etapas en el catalizador bifuncional: Deshidrogenación, Isomerización e Hidrogenación [13], la Tabla 7 muestra tal mecanismo.

Tabla 7: Etapas del mecanismo de Isomerización.

DESHIDROGENACION		
Reacción Global : P ↔ O + H₂		
Etapas	Reacción	Ecuación
$P + m \leftrightarrow Pm$	<i>Equilibrio</i>	$K = C_{Pm} / C_P C_m$
$Pm + m \leftrightarrow Om + H_2m$	<i>Equilibrio</i>	$K = C_{Om} C_{H_2m} / C_{Pm} C_m$
$H_2m \leftrightarrow H_2 + m$	<i>Equilibrio</i>	$K = C_{H_2} C_m / C_{H_2m}$
$Om \leftrightarrow O + m$	<i>Equilibrio</i>	$K = C_{Pm} / C_P C_m$
ISOMERIZACION		
Reacción Global : O ↔ N		
$O + a \leftrightarrow Oa$	<i>Equilibrio</i>	$K = C_{Oa} / C_O C_a$
$Oa \leftrightarrow Na$	<i>Lenta</i>	$R = k(C_{Oa} - C_{Na} / K)$
$Na \leftrightarrow N + a$	<i>Equilibrio</i>	$K = C_N C_a / C_{Na}$
HIDROGENACIÓN		
Reacción Global : N + H₂ ↔ I		
$N + m \leftrightarrow Nm$	<i>Equilibrio</i>	$K = C_{Nm} / C_N C_m$
$H_2 + m \leftrightarrow H_2m$	<i>Equilibrio</i>	$K = C_{H_2m} / C_{H_2} C_m$
$Nm + H_2m \leftrightarrow Im + m$	<i>Equilibrio</i>	$K = C_{Im} C_m / C_{Nm} C_{H_2m}$
$Im \leftrightarrow I + m$	<i>Equilibrio</i>	$K = C_I C_m / C_{Im}$

Donde:

P : n-Parafina.

O	:	n-Olefina.
I	:	i-Parafina.
N	:	i-Olefina.
m	:	Platino.
a	:	Alúmina.
C	:	Concentración.
r	:	Velocidad de reacción.
k	:	Constante de velocidad de reacción.
K	:	Constante de equilibrio.

Mediante este mecanismo y de acuerdo al establecimiento de la etapa controlante se pudo desarrollar el modelo cinético que mejor se acomoda al proceso de isomerización, considerando que las reacciones de isomerización, de rotura de anillos nafténicos y de saturación de aromáticos, son reacciones reversibles y de equilibrio, las reacciones de desintegración catalítica o de craqueo son reacciones irreversibles. Estas expresiones de las velocidades de reacción son mostradas en la Tabla 8.

Tabla 8: Expresiones de rapidez del sistema reaccionante.

REACCION	VELOCIDAD DE REACCION
Isomerización de Parafinas Lineales $A \leftrightarrow B$	$r_i = A_o * EXP\left(-\frac{E_A}{R*T}\right) * (C_A - C_B / K)$
Rotura de Anillos Nafténicos $A + H_2 \leftrightarrow B$	$r_i = A_o * EXP\left(-\frac{E_A}{R*T}\right) * (C_A * C_{H_2} - C_B / K)$
Saturación de Aromáticos $A + 3H_2 \leftrightarrow B$	$r_i = A_o * EXP\left(-\frac{E_A}{R*T}\right) * (C_A * C_{H_2}^3 - C_B / K)$
Desintegración Catalítica $A + H_2 \leftrightarrow 2B$	$r_i = A_o * EXP\left(-\frac{E_A}{R*T}\right) * (C_A)$

Donde:

r_i	:	Ecuación de la velocidad de reacción i .
A_o	:	Factor de frecuencia.
E_A	:	Energía de activación.
T	:	Temperatura.
R	:	Constante universal de los gases.
C_i	:	Concentración de la especie i .
K	:	Constante de equilibrio.

Antes de dar paso a los balances de materia y energía, así como la solución del sistema reaccionante, adoptaremos ciertas consideraciones que permitan dar solución a un sistema complejo de dos fases en un lecho catalítico. Las consideraciones en la modelación del reactor son las siguientes [18]:

- Suponer flujo tapón en ambas fases, despreciando de esta manera la dispersión axial y radial.
- La fase gas es esencialmente hidrógeno debido a que las presiones parciales de los hidrocarburos son mínimas comparadas con el hidrógeno a la entrada del reactor.
- La mayor parte de los hidrocarburos que participan en las reacciones se encuentran en fase líquida y cubren totalmente a la partícula catalítica por lo que las reacciones químicas se llevan a cabo en fase líquida.

8.4 BALANCES DE MATERIA Y ENERGIA:

Conocido ahora el mecanismo de la reacción y el modelo cinético en el que se rige el proceso de isomerización, podemos desarrollar el balance de materia y energía alrededor del reactor donde se va llevar a cabo las reacciones de isomerización.

8.4.1 BALANCE DE MATERIA EN EL REACTOR TUBULAR:

El balance de materia en base molar por componente para un reactor tubular de manera **pseudohomogénea** y cuyas propiedades cambian a lo largo del reactor se puede obtener realizando un balance diferencial de forma tal que nos permita obtener una ecuación diferencial, de esta manera:

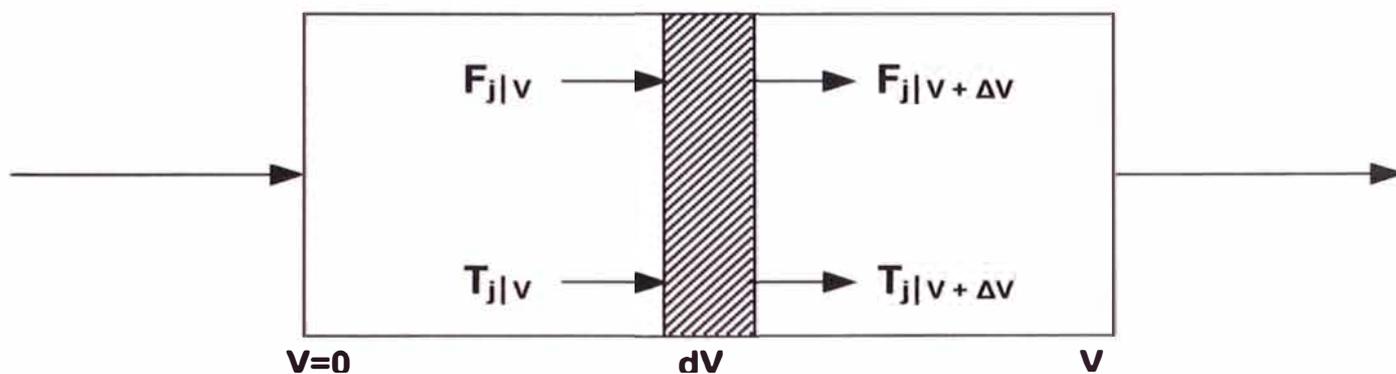


Figura 20. Esquema de un Reactor Tubular

Según el balance de materia general se tiene:

$$\text{Flujo Entrada} - \text{Flujo Salida} - \text{Acumulación} + \text{Generación} = 0$$

Para un reactor tubular (PFR) operando a condiciones estables, no hay acumulación, luego la expresión anterior queda:

$$F_{j|V} - F_{j|V+\Delta V} + \sum_{i=1}^r \nu_{ji} r_i * \rho_B * (1 - \phi) * \Omega * \Delta V = 0 \quad (1)$$

Tomando el límite cuando ΔV tiende a cero se obtiene la ecuación diferencial:

$$\frac{dF_i}{dV} = \Omega * (1 - \phi) * \rho_B * \sum_{i=1}^r \nu_{ji} r_i \quad (2)$$

Donde:

F_j : Flujo molar de la especie j.

V	:	Volumen del reactor.
r_i	:	Ecuación de velocidad de la reacción i
v_{ji}	:	Coefficiente estequiométrico de la especie j en la rxn. i
ρ_B	:	Densidad volumétrica del catalizador.
Ω	:	Factor de efectividad.
ϕ	:	Fracción vacía o de huecos.

La ecuación (2) genera una Matriz A de coeficientes que permite obtener un balance de materia por especie en cada una de las reacciones presentes en el proceso de isomerización. Esta matriz A está desarrollada para todas las especies y reacciones que se presentan en la Tabla 6.

Como se puede observar, se ha generado una matriz para todas las especies que participan en el proceso, así podemos deducir por ejemplo la ecuación de balance de materia para el 2-Metilpentano (2MTP):

$$\frac{dF_{2MTP}}{dV} = \Omega * (1 - \phi) * \rho_B * (r_2 - r_4 - r_5 - r_9)$$

Análogamente se puede determinar el balance de materia para las demás especies.

8.4.2 BALANCE DE ENERGIA EN EL REACTOR TUBULAR:

Ahora realizaremos el balance de energía para un reactor adiabático y en régimen permanente, así podemos escribir:

$$FC_P (T_{j|V} - T_{j|V+\Delta V}) + \sum_{i=1}^r (-\Delta H_i) r_i * \rho_B * (1 - \phi) * \Omega * \Delta V = 0 \quad (3)$$

Tomando el límite cuando V tiende a cero, la ecuación (3) queda de la siguiente manera:

$$-F_T C_P \frac{dT}{dV} + \sum_{i=1}^r (-\Delta H_i) r_i \rho_B (1 - \phi) \Omega = 0 \quad (4)$$

Desarrollando la expresión (4) tenemos la ecuación diferencial que nos podrá determinar el perfil de la temperatura a lo largo del reactor.

$$\frac{dT}{dV} = \rho_B (1 - \phi) \Omega \frac{\sum_{i=1}^r (-\Delta H_i) r_i}{\sum_j F_j C_{P_j}} \quad (5)$$

Donde:

- ΔH_i : Entalpía de la reacción i.
- r_i : Ecuación de velocidad de la reacción i.
- F_j : Flujo molar de la especie j.
- C_{p_j} : Capacidad calorífica de la especie j.

Como podemos observar, de las expresiones (2) y (5) ya es posible determinar los flujos de cada una de las especies que participan en el sistema reaccionante, así como el perfil de temperatura. Los cálculos para definir valores de flujo y temperatura lo vemos a continuación.

MATRIZ A

$$\frac{d}{dV} \begin{bmatrix} F_{H_2} \\ F_{nC_5} \\ F_{iC_5} \\ F_{nC_6} \\ F_{2MTP} \\ F_{3MTP} \\ F_{23DMB} \\ F_{22DMB} \\ F_{BZ} \\ F_{MCP} \\ F_{C_5} \\ F_{nC_7} \\ F_{2MTH} \\ F_{22DMP} \\ F_{TOL} \\ F_{MCH} \\ F_{ECP} \\ F_{C_6} \end{bmatrix} = \Omega(1-\phi)\rho_B \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -3 & -1 & -1 & -1 & -1 & 0 & 0 & -3 & 0 & -1 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & +1 & +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & +1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +2 & +2 & +2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & +1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ r_4 \\ r_5 \\ r_6 \\ r_7 \\ r_8 \\ r_9 \\ r_{10} \\ r_{11} \\ r_{12} \\ r_{13} \\ r_{14} \\ r_{15} \\ r_{16} \\ r_{17} \end{bmatrix}$$

8.5 SIMULACION MANUAL EN EL REACTOR:

Hasta ahora se ha explicado el sistema reaccionante, los mecanismos y modelos cinéticos y finalmente los balances de materia y energía que rigen en este proceso de isomerización.

Lo siguiente es dar solución a un sistema reaccionante algo más simplificado, porque nuestro objetivo es realizar una simulación de hidrocarburos C_5 y C_6 ; para esto, consideramos entonces que la alimentación al reactor solo está compuesto efectivamente de hidrocarburos C_5 y C_6 además del hidrógeno. El sistema reaccionante quedará limitado a las reacciones químicas tal como se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9: Sistema reaccionante para la Isomerización de C_5/C_6

Reacción	Tipo	r_i
Benceno + $4H_2 \leftrightarrow$ n-Hexano	Saturación de Aromáticos	r_1
n-Pentano \leftrightarrow i-Pentano	Isomerización	r_2
n-Hexano \leftrightarrow 2-Metilpentano	Isomerización	r_3
n-Hexano \leftrightarrow 3-Metilpentano	Isomerización	r_4
2-Metilpentano \leftrightarrow 3-Metilpentano	Isomerización	r_5
2-Metilpentano \leftrightarrow 2,3-Dimetilbutano	Isomerización	r_6
2,3-Dimetilbutano \leftrightarrow 2,2-Dimetilbutano	Isomerización	r_7
2-Metilpentano + $H_2 \leftrightarrow 2C_5^-$	Desintegración Catalítica	r_8
3-Metilpentano + $H_2 \leftrightarrow 2C_5^-$	Desintegración Catalítica	r_9
2,2-Dimetilbutano + $H_2 \leftrightarrow 2C_5^-$	Desintegración Catalítica	r_{10}

Antes de generar nuestra matriz de coeficientes, consideraremos que el producto de las reacciones de desintegración catalítica (C_5^-) está formado por etano e isobutano [24]; es por eso que nuestra nueva Matriz B de coeficientes de este sistema reaccionante simplificado quedará como sigue:

MATRIZ B

$$\frac{d}{dV} \begin{bmatrix} F_{H_2} \\ F_{BZ} \\ F_{nC_5} \\ F_{iC_5} \\ F_{nC_6} \\ F_{2MTP} \\ F_{3MTP} \\ F_{23DMB} \\ F_{22DMB} \\ F_{C_5^-} \end{bmatrix} = \Omega(1-\phi)\rho_B \begin{bmatrix} -4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & +1 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +1 & +1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +2 & +2 & +2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ r_4 \\ r_5 \\ r_6 \\ r_7 \\ r_8 \\ r_9 \\ r_{10} \end{bmatrix}$$

Debido a que las reacciones de hidrogenación del benceno y del metilciclopentano (el benceno se hidrogena a metilciclopentano y este a n-hexano) son extremadamente exotérmicas con respecto a las reacciones de isomerización. El modelo considera dos reactores, de los cuales, en el primero se realizara las reacciones de hidrogenación, mientras que en el segundo se lleva a cabo las reacciones de isomerización propiamente dicha. Esta consideración se debe a que el aumento de temperatura en el reactor induce a las reacciones de desintegración catalítica, es decir, se incrementa la velocidad de reacción de isomerización y luego los productos isomerizados se empiezan a craquear fácilmente.

Ahora bien, con esta consideración desarrollaremos el sistema reaccionante en dos partes, la primera corresponderá a la zona de hidrogenación (primer reactor) y la segunda será ahora la zona de isomerización.

8.5.1 SIMULACION MANUAL EN EL REACTOR DE HIDROGENACION:

En esta zona se llevará a cabo la hidrogenación del benceno para la formación del n-hexano, de forma tal que su matriz de coeficientes será como sigue:

$$\frac{d}{dV} \begin{bmatrix} F_{H_2} \\ F_{BZ} \\ F_{nC_6} \end{bmatrix} = \Omega(1 - \phi)\rho_B \begin{bmatrix} -4 \\ -1 \\ +1 \end{bmatrix} [r_1]$$

o mejor aún:

$$\frac{dF_{H_2}}{dV} = \Omega(1 - \phi)\rho_B (-4 * r_1) \quad (6)$$

$$\frac{dF_{BZ}}{dV} = \Omega(1 - \phi)\rho_B (-r_1) \quad (7)$$

$$\frac{dF_{nC_6}}{dV} = \Omega(1 - \phi)\rho_B (+r_1) \quad (8)$$

La velocidad de reacción (r_1) la podemos deducir para una reacción de saturación de aromáticos (ver Tabla 8), la cual se expresa por:

$$r_1 = k_1 * \left(C_{BZ} * C_{H_2}^4 - C_{nC_6} / K_1 \right) \quad (9)$$

Donde:

- k_1 : Constante directa de velocidad de la reacción 1.
- C : Concentración.
- K_1 : Constante de equilibrio de la reacción 1.

Es también conocido que la expresión de la constante de velocidad de reacción se puede calcular como sigue:

$$k = A_o * EXP\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (10)$$

Además, como la reacción de hidrogenación es altamente exotérmica, lo que indica un cambio de temperatura alrededor del reactor, por lo que las propiedades de las especies que participan en la reacción varían a lo largo del reactor, es por ello que a continuación presentaremos una serie de ecuaciones que nos permitan dar solución de nuestro sistema reaccionante:

$$C_{BZ} = C_{T_0} \left(\frac{F_{BZ}}{F_{T1}} \right) \quad (11)$$

$$C_{H_2} = C_{T_0} \left(\frac{F_{H_2}}{F_{T1}} \right) \quad (12)$$

$$C_{nC_6} = C_{T_0} \left(\frac{F_{nC_6}}{F_{T1}} \right) \quad (13)$$

$$F_{T1} = F_{BZ} + F_{H_2} + F_{nC_6} \quad (14)$$

F_{T1} es el flujo total de entrada al primer reactor

$$k_1 = k_{1_0} * EXP \left[\frac{E_{A1_0}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (15)$$

$$K_1 = K_{1_0} * EXP \left[\frac{\Delta H_{1_0}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (16)$$

Donde, k_{1_0} , K_{1_0} , E_{A1_0} y ΔH_{1_0} están evaluados a la temperatura de referencia $T_0 = 298 \text{ K}$

Del balance de energía se tiene:

$$\frac{dT}{dV} = \Omega(1 - \phi)\rho_B \frac{(-\Delta H_1)(r_1)}{F_{BZ}C_{P_{BZ}} + F_{H_2}C_{P_{H_2}} + F_{nC_6}C_{P_{nC_6}}} \quad (17)$$

Como se sabe, ΔH y C_p son funciones de la temperatura y en nuestro sistema reaccionante la temperatura es variable por que las reacciones son exotérmicas; pero, para poder dar solución a este sistema vamos a considerar que tanto ΔH como C_p se mantienen constantes y sus valores son fijos e iguales con respecto a la temperatura de entrada al reactor.

Las ecuaciones (11), (12), (13), (14), (15) y (16) se reemplazan en la ecuación (9) y esta a su vez en las ecuaciones (6), (7), (8) y (17), las cuales son resueltas en forma simultánea usando métodos numéricos, los valores iniciales y los resultados de esta zona de hidrogenación son mostrados en la Tabla 10 y Tabla 11.

Tabla 10: Datos de entrada para el Reactor de Hidrogenación

Parámetro	Valor	Unidad	Observaciones
T	400	K	T de Entrada del Reactor
T_o	298	K	T de referencia
F_{BZ}	3758.85	mol/h	a 400 K
F_{nC6}	33857.25	mol/h	a 400 K
F_{H2}	45031.17	mol/h	a 400 K
F_{T1}	82647.27	mol/h	a 400 K
K_{1o}	95.25	h^{-1}	a 298 K
K_{1o}	5.80E+22	-	a 298 K
E_{A1o}	110570	J/mol	a 298 K
ΔH_{1o}	-250280	J/mol	a 298 K
ΔH_1	-255416	J/mol	a 400 K
C_{pBZ}	111.9	J/mol K	a 400 K
C_{pnc6}	182.6	J/mol K	a 400 K
C_{pH2}	29.1	J/mol K	a 400 K
C_{T_o}	0.644	mol/m ³	a 400 K
$\Omega(1-\Phi)\rho_B$	1.53	-	Datos del Catalizador
V	11.4	m ³	Volumen del Reactor

La expresión $\Omega(1-\Phi)\rho_B = 1.53$, es un dato constante del catalizador y compensa todas las unidades referidas a dicha expresión.

El origen de estos datos de entrada corresponden a información obtenida de un proceso de isomerización (**Proceso Penex de la Compañía UOP**) que realiza sus operaciones en la refinería de Cadereyta de la ciudad de México, los cuales son usados en la solución manual y los simuladores a fin de que puedan ser comparados finalmente.

En el Anexo F-1, se presenta la Figura 21 y Figura 22, donde se muestra el perfil de los flujos y de la temperatura respectivamente a medida que se desarrolla la reacción. Además, el método numérico seguido para determinar estos datos finales son mostrados en el Anexo F-2.

Tabla 11: Datos finales o de salida para el Reactor de Hidrogenación

Parámetro	Valor	Unidad	Observaciones
T	514	K	T de Salida del Reactor
F_{BZ}	255	mol/h	a T salida de Reactor
F_{nC6}	37360	mol/h	a T salida de Reactor
F_{H2}	31020	mol/h	a T salida de Reactor
F_{T1}	68635	mol/h	a T salida de Reactor
k_1	8.34E+06	h^{-1}	a T Entrada de Reactor
K_1	3.77E+11	-	a T Entrada de Reactor
k_1	1.36E+10	h^{-1}	a T salida de Reactor
K_1	2.07E+04	-	a T salida de Reactor

8.5.2 SIMULACION MANUAL EN EL REACTOR DE ISOMERIZACION:

En esta zona se llevarán a cabo las reacciones de isomerización del n-pentano y del n-hexano, además de las reacciones de desintegración catalítica o craqueo. Estas corresponden desde la reacción 2 hasta la reacción 10 de la Tabla 9, y como se había mencionado, los productos de desintegración son el etano y el isobutano. Ahora la Matriz C de coeficientes para la zona de isomerización es como sigue:

MATRIZ C

$$\frac{d}{dV} \begin{bmatrix} F_{nC_5} \\ F_{iC_5} \\ F_{nC_6} \\ F_{2MTP} \\ F_{3MTP} \\ F_{23DMB} \\ F_{22DMB} \\ F_{H_2} \\ F_{C_5^-} \end{bmatrix} = \Omega(1 - \phi)\rho_B \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +1 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & +1 & +1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & +1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +2 & +2 & +2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_2 \\ r_3 \\ r_4 \\ r_5 \\ r_6 \\ r_7 \\ r_8 \\ r_9 \\ r_{10} \end{bmatrix}$$

o mejor aún:

$$\frac{dF_{nC_5}}{dV} = \Omega(1 - \phi)\rho_B(-r_2) \quad (18)$$

$$\frac{dF_{iC_5}}{dV} = \Omega(1 - \phi)\rho_B(+r_2) \quad (19)$$

$$\frac{dF_{nC_6}}{dV} = \Omega(1 - \phi)\rho_B(-r_3 - r_4) \quad (20)$$

$$\frac{dF_{2MTP}}{dV} = \Omega(1 - \phi)\rho_B(+r_3 - r_5 - r_6 - r_8) \quad (21)$$

$$\frac{dF_{3MTP}}{dV} = \Omega(1 - \phi)\rho_B(+r_4 + r_5 - r_9) \quad (22)$$

$$\frac{dF_{23DMB}}{dV} = \Omega(1 - \phi)\rho_B(+r_6 - r_7) \quad (23)$$

$$\frac{dF_{22DMB}}{dV} = \Omega(1 - \phi)\rho_B(+r_7 - r_{10}) \quad (24)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dV} = \Omega(1 - \phi)\rho_B(-r_8 - r_9 - r_{10}) \quad (25)$$

$$\frac{dF_{C_5^-}}{dV} = \Omega(1 - \phi)\rho_B(+2 * r_8 + 2 * r_9 + 2 * r_{10}) \quad (26)$$

Ahora, las velocidades de reacción (r_i) se deducen a partir de la Tabla 8 y usando expresiones similares a las de la ecuación (11) podemos escribir las velocidades como:

$$r_2 = k_2 * \left(C_{nC_5} - \frac{C_{iC_5}}{K_2} \right) = k_2 * \left(\frac{C_{T_0}}{F_{T2}} \right) \left(F_{nC_5} - \frac{F_{iC_5}}{K_2} \right) \quad (27)$$

$$r_3 = k_3 * \left(C_{nC_6} - \frac{C_{2MTP}}{K_3} \right) = k_3 * \left(\frac{C_{T_0}}{F_{T2}} \right) \left(F_{nC_6} - \frac{F_{2MTP}}{K_3} \right) \quad (28)$$

$$r_4 = k_4 * \left(C_{nC_6} - \frac{C_{3MTP}}{K_4} \right) = k_4 * \left(\frac{C_{T_0}}{F_{T2}} \right) \left(F_{nC_6} - \frac{F_{3MTP}}{K_4} \right) \quad (29)$$

$$r_5 = k_5 * \left(C_{2MTP} - \frac{C_{3MTP}}{K_5} \right) = k_5 * \left(\frac{C_{T_0}}{F_{T2}} \right) \left(F_{2MTP} - \frac{F_{3MTP}}{K_5} \right) \quad (30)$$

$$r_6 = k_6 * \left(C_{2MTP} - \frac{C_{23DMB}}{K_6} \right) = k_6 * \left(\frac{C_{T_0}}{F_{T2}} \right) \left(F_{2MTP} - \frac{F_{23DMB}}{K_6} \right) \quad (31)$$

$$r_7 = k_7 * \left(C_{23DMB} - \frac{C_{22DMB}}{K_7} \right) = k_7 * \left(\frac{C_{T_0}}{F_{T2}} \right) \left(F_{23DMB} - \frac{F_{22DMB}}{K_7} \right) \quad (32)$$

$$r_8 = k_8 * (C_{2MTP}) = k_8 * \left(\frac{C_{T_o}}{F_{T2}} \right) (F_{2MTP}) \quad (33)$$

$$r_9 = k_9 * (C_{3MTP}) = k_9 * \left(\frac{C_{T_o}}{F_{T2}} \right) (F_{3MTP}) \quad (34)$$

$$r_{10} = k_{10} * (C_{22DMB}) = k_{10} * \left(\frac{C_{T_o}}{F_{T2}} \right) (F_{22DMB}) \quad (35)$$

Además:

$$F_{T2} = F_{nC_5} + F_{iC_5} + F_{nC_6} + F_{2MTP} + F_{3MTP} + F_{23DMB} + F_{22DMB} + F_{H_2} + F_{C_5^-} \quad (36)$$

F_{T2} es el flujo total de entrada al segundo reactor.

Las expresiones para k y K son similares a las expresadas en las ecuaciones (15) y (16) respectivamente, mejor dicho:

$$k_i = k_{io} * EXP \left[\frac{E_{Aio}}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (37)$$

$$K_i = K_{io} * EXP \left[\frac{\Delta H_{io}}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (38)$$

Donde $i = 2, \dots, 10$ para k e $i = 2, \dots, 7$ para K ; además, las expresiones que tienen el subíndice (io) son evaluadas a la temperatura de referencia $T_o = 298$ K.

La relación para calcular el perfil de temperatura alrededor del segundo reactor es similar al de la ecuación (5).

$$\frac{dT}{dV} = \rho_B (1 - \phi) \Omega \frac{\sum_{i=2}^r (-\Delta H_i)^* r_i}{\sum_j F_j C_{P_j}} \quad (39)$$

Donde:

$$\sum_{i=2}^{10} (-\Delta H_i)^* r_i = (-\Delta H_2)^* r_2 + (-\Delta H_3)^* r_3 + \dots + (-\Delta H_9)^* r_9 + (-\Delta H_{10})^* r_{10} \quad (40)$$

$$\sum_j F_j C_{P_j} = F_{nC_5} C_{P_{nC_5}} + F_{iC_5} C_{P_{iC_5}} + \dots + F_{H_2} C_{P_{H_2}} + F_{C_5^-} C_{P_{C_5^-}} \quad (41)$$

Las ecuaciones (27), (28), (29), (30), (31), (32), (33), (34), (35), (36), (37) y (38) se reemplazan donde correspondan en las ecuaciones (18), (19), (20), (21), (22), (23), (24), (25) y (26), además de la ecuación (39) combinada con las ecuaciones (40) y (41), son resueltas simultáneamente usando métodos numéricos. Los valores iniciales y los resultados de esta zona de isomerización son mostrados en la Tabla 12 y Tabla 16 respectivamente.

Tabla 12: Datos de entrada para el Reactor de Isomerización

Parámetro	Valor	Unidad	Observaciones
T	400	K	T Entrada del Reactor
T_o	298	K	T de referencia
F_{nC5}	79418.82	mol/h	a 400 K
F_{iC5}	78599.16	mol/h	a 400 K
F_{nC6}	37360	mol/h	a 400 K
F_{2MTP}	33390.84	mol/h	a 400 K
F_{3MTP}	19158.54	mol/h	a 400 K
F_{22DMB}	7376.95	mol/h	a 400 K
F_{23DMB}	0.01	mol/h	a 400 K
F_{C5^-}	0.01	mol/h	a 400 K
F_{H2}	31180	mol/h	a 400 K
F_{T2}	286324.34	mol/h	a 400 K
C_{T0}	2.226	mol/m ³	a 400 K
$\Omega(1-\Phi)\rho_B$	1.53	-	Datos del Catalizador
V	38.01	m ³ .	Volumen del Reactor

Nuevamente, la expresión $\Omega(1-\Phi)\rho_B = 1.53$, es un dato constante del catalizador y compensa todas las unidades a dicha expresión.

El origen de estos datos de entrada corresponden a información obtenida de un proceso de isomerización (**Proceso Penex de la Compañía UOP**) que realiza sus operaciones en la refinería de Cadereyta de la ciudad de México, los cuales son usados en la solución manual y los simuladores a fin de que puedan ser comparados finalmente.

Los parámetros y constantes cinéticas usados para desarrollar las ecuaciones de reacción son mostrados en las Tablas 13, 14 y 15 del Anexo F-3.

Tabla 16: Datos finales o de salida para el Reactor de Isomerización

Parámetro	Valor	Unidad	Observaciones
T	438	K	T Salida del Reactor
F_{nc5}	27100	mol/h	T salida de Reactor
F_{iC5}	130900	mol/h	T salida de Reactor
F_{nC6}	12620	mol/h	T salida de Reactor
F_{2MTP}	28030	mol/h	T salida de Reactor
F_{3MTP}	12310	mol/h	T salida de Reactor
F_{22DMB}	14500	mol/h	T salida de Reactor
F_{23DMB}	11940	mol/h	T salida de Reactor
F_{C5^-}	35780	mol/h	T salida de Reactor
F_{H2}	13290	mol/h	T salida de Reactor
F_{T2}	286470	mol/h	T salida de Reactor

En el Anexo F-4, se presenta la Figura 23 donde se muestra el perfil de temperatura y las Figuras 24-A, 24-B y 24-C, los perfiles de flujo, a medida que se desarrolla la reacción. Asimismo, las Figuras 25-A, 25-B, 25-C y 25-D muestran la variación de los flujos de los productos isomerizados con respecto a los craqueados cuando se varía la temperatura.

Estas últimas figuras explican el control de la temperatura a la entrada del reactor y principalmente, el contenido de los aromáticos en la carga, que como se había explicado, la hidrogenación de los mismos produce reacciones altamente exotérmicas.

Finalmente, el método numérico seguido para determinar estos datos finales son mostrados en el Anexo F-5.

8.6 SIMULACION DEL REACTOR DE ISOMERIZACION EN EL SIMULADOR 1:

En esta parte de este trabajo desarrollaremos la simulación del proceso de isomerización con un simulador que en adelante será denominado *simulador 1* conocido comercialmente como **CHEMCAD v5.1.3** de la Compañía Chemstations Inc. Para fines de abreviación de nuestros cálculos y además de comparación de resultados, solo realizaremos la simulación del reactor de isomerización

A continuación mencionaremos las condiciones básicas empleadas en el Simulador 1, claro está, que los datos de las reacciones utilizadas en este proceso de isomerización tienen que ser similares a los utilizados en la solución manual del reactor; estas condiciones básicas son mostradas en la Tabla 17.

Tabla 17: Datos de entrada en el Simulador 1

Condición	Datos	Unidad
Número de Reacciones	15	
Presión del Reactor	30	bar
Tipo de Reactor	PFR (Plug Flow Reactor)	
Modelo de Reacción	Reacción líquida y Mezcla de Fase	
Modelo Térmico del Reactor	Reactor Adiabático	
Volumen del Reactor	38.01	m ³
Temperatura de Entrada	400	K
n-pentano	79.42	kmol/h
i-pentano	78.60	kmol/h
n-hexano	37.36	kmol/h
2-metilpentano	33.39	kmol/h
3-metilpentano	19.16	kmol/h
2,2-dimetilbutano	7.38	kmol/h
2,3-dimetilbutano	0.001	kmol/h
C ₅ ⁻	0.001	kmol/h
Hidrógeno	31.18	kmol/h

El número de reacciones que se mencionan en esta parte se deben a que de las 9 reacciones especificadas en el sistema reaccionante de la Tabla 9, las 6 primeras (reacciones 2 a 7) son reacciones reversibles, por lo que en la entrada de datos iniciales al Simulador 1, cada reacción reversible ingresa como una reacción directa y luego su respectiva reacción inversa. Las otras 3 reacciones de craqueo son ingresadas como una reacción elemental, haciendo de esta manera en total 15 reacciones elementales.

Además, de acuerdo a lo explicado en cuanto a las reacciones de desintegración catalítica (las tres últimas reacciones), como dato de entrada de componentes al Simulador 1, se está considerando como producto de desintegración al etano e isobutano, por lo que los resultados deben dar una mezcla de estos. En este trabajo lo estamos escribiendo como producto final (C_5^-) o como la suma de los flujos molares del etano e isobutano.

En cuanto a la presión, se ha escogido el valor de 30bar debido a que en esta etapa del trabajo estamos validando al Simulador 1 con respecto a datos reales (datos de una planta) y que básicamente su caída de presión es mínima. Lo mismo sucede con el dato del volumen del reactor.

Se ha escogido como tipo de reactor a un PFR, por que en el cálculo manual anterior se consideró este tipo de reactor, además del modelo de reacción que considera reacción en fase líquida y con mezclas de fases; fase líquida de los hidrocarburos y fase gas del hidrógeno.

Para cálculos de reactores, El Simulador 1 tiene por ecuación para determinar la velocidad de reacción (r_i) a la siguiente expresión:

$$r_i = \frac{\left(\sum_{j=1}^{mrx} N_{ij} A_j * e^{-\frac{E_j}{RT}} * \prod_{k=1}^{nj} (C_k)^{akj} \right)}{\left(1 + \sum_{k=1}^{nj} \phi_{kj} * e^{-\frac{E_{kj}}{RT}} * C_{kj}^{bkj} \right)^{\beta_j}} \quad (42)$$

Donde:

r_i	:	Razón de formación para el componente i.
i	:	Suscripción para el componente i.
k	:	Suscripción para el reactante k.
j	:	Suscripción para la reacción j.
N_j	:	Coefficiente Estequiométrico del componente i en la rxn. j.
A_j	:	Factor de frecuencia en la reacción j.
E_j	:	Energía de activación en la reacción j.
R	:	Constante universal de los gases.
T	:	Temperatura absoluta.
C_k	:	Concentración del reactante k.
akj	:	Factor exponencial para el reactante k en la reacción j.
n	:	Número de reactantes.
nrx	:	Número de reacciones.
ϕ_{kj}	:	Factor de frecuencia de adsorción del componente k.
E_{kj}	:	Energía de adsorción del componente k en la rxn. j
β_j	:	Factor beta de la reacción j (fuerza de adsorción).
bkj	:	Factor exponencial del reactante k en la rxn. j.

Los datos ingresados en el Simulador 1 para las 15 reacciones mencionadas anteriormente de acuerdo a lo que requiere la ecuación (42) son mostradas en la Tabla 18 del Anexo G-1.

Los resultados obtenidos después de desarrollar la simulación en el Simulador 1 son mostrados en la Tabla 19.

Tabla19: Resultados finales del Simulador 1

Parámetro	Valor	Unidad
Temperatura de Salida	412.3	K
Presión de Salida	29.9	bar
Flujo Molar Total	286.48	kmol/h
n-pentano	34.14	kmol/h
i-pentano	123.88	kmol/h
n-hexano	4.90	kmol/h
2-metilpentano	31.91	kmol/h
3-metilpentano	15.92	kmol/h
2,2-dimetilbutano	29.72	kmol/h
2,3-dimetilbutano	9.11	kmol/h
C ₅	11.46	kmol/h
Hidrógeno	25.45	kmol/h

En el Anexo G-1 se presenta la Figura 26 donde se muestra el esquema del sistema que hemos simulado, asimismo, las Figuras 27, 28-A, 28-B y 28-C del Anexo G-2 muestran la distribución de la temperatura y de los flujos de este sistema simulado. Finalmente, todos los resultados obtenidos por el Simulador 1 son mostrados en el Anexo G-3.

8.7 SIMULACION DEL REACTOR DE ISOMERIZACION EN EL SIMULADOR 2:

El desarrollo de la simulación del proceso de isomerización se realizará con un nuevo simulador, que es diferente al anterior y que en adelante se denominará *simulador 2* conocido comercialmente como **DESIGN II v8.38** de la Compañía Winsim Inc. Similar a la simulación anterior, solo realizaremos la simulación del reactor de isomerización.

Para este desarrollo, describiremos las condiciones usadas en este Simulador 2, los cuales son mostrados en la Tabla 20.

Tabla 20: Datos de entrada en el Simulador 2

Condición	Datos	Unidad
Número de Reacciones	15	
Tipo de Reactor	PFR (Plug Flow Reactor)	
Modelo Térmico del Reactor	Reactor Adiabático	
Calor Adicionado	10000	cal/mol
Volumen del Reactor	38.01	m ³
Temperatura de Entrada	400	K
Temperatura de Salida como Guía	413	K
Flujo Molar Total	286.48	kmol/h
n-pentano	79.42	kmol/h
i-pentano	78.60	kmol/h
n-hexano	37.36	kmol/h
2-metilpentano	33.39	kmol/h
3-metilpentano	19.16	kmol/h
2,2-dimetilbutano	7.38	kmol/h
2,3-dimetilbutano	0.001	kmol/h
C ₅ ⁻	0.001	kmol/h
Hidrógeno	31.18	kmol/h

Igual que la simulación anterior, se consideran las 15 reacciones elementales además de las otras consideraciones usadas.

Para cálculos de reactores, El Simulador 2 tiene por ecuación para determinar la velocidad de reacción (r_i) a la siguiente expresión:

$$r_i = f(\text{CONC}_j; \text{TEM}; \text{PRE}) \quad (43)$$

La expresión equivalente es:

$$r_i = A_o * e^{-\frac{E_A}{RT}} * \prod (C_j)^{aj} \quad (44)$$

Donde:

- r_i : Razón de formación para la reacción i.
- j : Componente j.
- $CONCj$: Concentración del componente j (C_j).
- TEM : Temperatura.
- PRE : Presión.
- A_o : Factor de frecuencia.
- E_A : Energía de activación.
- aj : Orden de la reacción del componente j .

Similar al Simulador 1, los datos ingresados en el Simulador 2 para las 15 reacciones mencionadas anteriormente (6 reacciones reversibles de isomerización y 3 de craqueo según la Tabla 9) de acuerdo a lo que requiere la ecuación (44) son mostradas en la Tabla 21 del Anexo H-1.

Los resultados obtenidos después de desarrollar la simulación en el Simulador 2 son mostrados en la Tabla 22.

Tabla 22: Resultados finales del Simulador 2

Parámetro	Valor	Unidad
Temperatura de Salida	401.6	K
Presión de Salida	30	bar
Flujo Molar Total	303.74	kmol/h
n-pentano	24.85	kmol/h
i-pentano	133.17	kmol/h
n-hexano	11.31	kmol/h
2-metilpentano	30.40	kmol/h
3-metilpentano	11.04	kmol/h
2,2-dimetilbutano	15.96	kmol/h
2,3-dimetilbutano	11.29	kmol/h
C ₅ ⁻	34.56	kmol/h
Hidrógeno	31.16	kmol/h

En el Anexo H-1, se presenta la Figura 29, donde se muestra el esquema del sistema que hemos simulado. Además, todos los resultados obtenidos por el Simulador 2 son mostrados en el Anexo H-2.

Los datos de entrada de los simuladores 1 y 2 (Tablas 17 y 20) son los mismos a los usados en el cálculo manual del reactor de isomerización.

8.8 CALCULO DEL NUMERO DE OCTANO (RON):

Para el cálculo del número de octano (RON) a la entrada y salida del reactor, consideraremos el criterio del número de mezcla del RON o mayormente conocido como RBN (Research Blending Number) puesto que el RON no es una función lineal. El criterio consiste en calcular a partir del RON de cada componente de la mezcla, el RBN (ver tabla del Anexo J), conocido este valor, se procede a calcular el RBN de la mezcla, aplicando las leyes de aditividad mediante la siguiente ecuación:

$$RBN_{MEZCLA} = \frac{\sum_j (FLUJO)_j * (RBN)_j}{\sum_j (FLUJO)_j} \quad (45)$$

Donde:

$FLUJO_j$: Flujo del componente j.
 RBN_j : Número de mezcla del componente j.

Después de haber calculado el RBN de la mezcla, se calcula ahora el RON de la mezcla usando la tabla que se muestra en el Anexo J.

Para las comparaciones que se realizan más adelante, el RON calculado solo considera los productos isomerizados C_5/C_6 .

8.9 COMPARACION DE LOS RESULTADOS:

Para poder validar los dos simuladores que se han utilizado se compara a continuación los resultados obtenidos por: la solución manual propuesto en este trabajo, por el simulador 1, por el simulador 2 y por un trabajo desarrollado también manualmente por un ingeniero especialista en procesos del Instituto Mexicano de Petróleo (IMP), esta comparación es mostrada en la Tabla 23.

La Tabla 24 muestra los porcentajes en masa y las desviaciones estándar obtenidos en cada uno de los casos anteriores, los que se comparan con datos reales de una planta de isomerización operada en la refinería de Cadereyta en la Ciudad de México y que fueron obtenidos del Instituto Mexicano de Petróleo (IMP).

Se puede observar también de la Tabla 23 que los resultados calculados manualmente y los desarrollados por los simuladores son bastante próximos a los datos reales en lo referente al número de octano (RON).

Los resultados calculados manualmente deben ser próximos a los datos reales, esto se debe a que se han utilizado modelos de reacciones muy estudiados, el uso de datos cinéticos y termodinámicos bien definidos mediante las reacciones descritas, y finalmente, el planteamiento y solución de las ecuaciones diferenciales desarrolladas simultáneamente mediante el uso de métodos numéricos como el de Runge-Kutta, nos permite obtener resultados finales similares a los reales.

El problema de resolver manualmente un sistema reaccionante, como el estudiado, es el tiempo que nos demora en solucionarlo, no se trata de un sistema de ecuaciones diferenciales de dos o tres ecuaciones, sino de un número de ecuaciones diferenciales superiores a 10, que, con las consideraciones anteriormente asumidas se pudo disminuir el número de ecuaciones y por tanto el grado de dificultad para su solución.

Es por ello importante el uso de los simuladores, para poder comparar con las soluciones manuales. En el caso de este trabajo ambos resultados son próximos, además, con la ventaja que el tiempo de respuesta del simulador es menor comparado con las soluciones manuales.

Se está considerando también que los simuladores son un sistema cerrado y que no tenemos información de cómo dan solución a una unidad de un proceso o a todo un proceso. Ciertos simuladores sólo mencionan el modelo que utilizan, es por ello que para poder validarlos los comparamos con soluciones manuales y así confirmar su grado de confiabilidad con datos que se generan en una planta.

De los dos simuladores utilizados, el Simulador 1, por los resultados obtenidos es el que tiene mayor grado de confiabilidad con respecto a los datos reales, claro está que este grado de confiabilidad es para el sistema reaccionante en estudio, puede que para otros sistemas u otras unidades de un proceso, el Simulador 2 presente mayor grado de confiabilidad.

Una forma de comparar estos resultados es determinando la desviación estándar. Es así que la estadística determinó que la desviación estándar entre el cálculo manual y los simuladores 1 y 2 son 1.62% y 0.23% respectivamente. Otros resultados determinados entre los datos de planta (proceso de isomerización de la refinería de Cadereyta de la Ciudad de México), los cuales fueron considerados como datos reales, con respecto al desarrollado manualmente y a los simuladores 1 y 2, presentan una desviación estándar de 1.33%, 0.68% y 1.32% respectivamente. Este resultado demuestra lo anunciado en el párrafo anterior con relación a la confiabilidad del simulador 1.

Finalmente, los dos simuladores usados han sido validados con relación a los datos reales y por tanto se demuestra su utilidad como herramienta de trabajo en una institución o en una empresa.

Tabla 23: Comparación de Resultados.

Parámetros	Unidades	Datos de Entrada	DATOS DE SALIDA (RESULTADOS)			
			Cálculo Manual	Simulador 1	Simulador 2	Cálculo Manual IMP
T in	K	400	400	400	400	400
T out	K		437.8	412.3	401.6	437
V reactor	m ³	38.01	38.01	38.01	38.01	38.01
n-pentano	kmol/h	79.42	27.10	34.14	24.85	33.71
i-pentano	kmol/h	78.60	130.90	123.88	133.17	124.31
n-hexano	kmol/h	37.36	12.62	4.90	11.31	12.51
2-metilpentano	kmol/h	33.39	28.03	31.91	30.4	25.20
3-metilpentano	kmol/h	19.16	12.31	15.92	11.04	14.13
2,2-dimetilbutano	kmol/h	7.38	14.50	29.72	15.96	9.10
2,3-dimetilbutano	kmol/h	0.00	11.94	9.11	11.29	23.69
C ₅	kmol/h	0.00	35.78	11.46	34.56	40.61
Hidrógeno	kmol/h	31.02	13.29	25.45	31.16	2.31
Flujo Molar Total	kmol/h	286.48	286.47	286.49	303.74	285.57
RON		73.9	87.1	87.3	87.5	88.1

Tabla 24: Comparación de porcentajes en masa y desviaciones estándar.

Parámetro	Cálculo Manual %	Simulador 1 %	Simulador 2 %	Trabajo IMP %	Datos Reales %
n-pentano	9.13	12.10	8.38	11.25	14.48
i-pentano	44.08	43.92	44.89	41.50	44.92
n-hexano	5.08	2.07	4.55	4.99	4.00
2-metilpentano	11.27	13.51	12.24	10.05	10.74
3-metilpentano	4.95	6.74	4.44	5.63	5.85
2,2-dimetilbutano	5.83	12.58	6.43	9.44	9.77
2,3-dimetilbutano	4.80	3.86	4.55	3.63	3.46
C ₅ ⁻	14.73	4.97	14.24	13.3	6.71
Hidrógeno	0.12	0.25	0.29	0.21	0.07
Desviación Estándar	1.33	0.68	1.32	1.02	-

CAPITULO 9.0

SIMULACIÓN DEL PROCESO DE ISOMERIZACION CONSIDERANDO LA PATENTE SELECCIONADA

En esta parte del trabajo se simulará el proceso de isomerización correspondiente a la patente previamente seleccionada en el capítulo 7, sección 7.4.7.

La simulación se realizará con el simulador 1, comercialmente conocido como Chemcad v.5.1.3, utilizado en el anterior capítulo y cuyos resultados respecto al reactor de isomerización fueron los que más se parecieron a los resultados reales.

9.1 DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS, CONDICIONES OPERATIVAS Y TERMODINÁMICA DEL PROCESO DE ISOMERIZACION A SIMULAR:

La descripción del proceso que a continuación se menciona, se refiere a los equipos, condiciones de operación y la termodinámica con la que se va desarrollar los cálculos.

Tamiz Molecular: Para este tipo de sistemas de adsorción, el simulador que hemos usado no tiene un equipo definido, puede aceptar que se programe la operación de sistema de adsorción, en este caso, usaremos un Separador de Componentes, en el que todos los hidrocarburos parafínicos C_5/C_6 son separados en fracciones al 99% de recuperado mientras que el benceno o los aromáticos su recuperación sólo será del 1%. Con esta consideración ya podemos tener el caso de que la carga que va ingresar al reactor esté prácticamente libre de aromáticos.

Intercambiador de Calor 1: Usado para calentar la carga hasta la temperatura de reacción. Sus datos de entrada de entre todos los que pide el simulador, deben ser dos, se escogió la caída de presión y la temperatura de salida, estos datos son:

ΔP : 0.6895 bar.
 T_{Salida} : 127°C.

Reactor: Los datos de entrada para este reactor son los mismos usados para la validación del simulador 1, es decir, el número de reacciones, el tipo de reactor, el modo de reacción, etc.

Intercambiador de Calor 2: Usado para enfriar y condensar los hidrocarburos isomerizados, los datos de entrada que se escogió son:

ΔP : 0.3 bar.
 T_{Salida} : 40°C.

Separador 1: El equipo que seleccionamos fue usado para separar los gases incondensables como el hidrógeno y otros ligeros, su forma de trabajo es similar al de un sistema flash. Sus datos iniciales son:

P : 29.6 bar.
 T : 40°C.

Intercambiador de Calor 3: Se usa para calentar la carga que va a ingresar a la columna deisopentanizadora, los datos escogidos son:

ΔP : 0.3 bar.
 T_{Salida} : 70°C.

Columna Deisopentanizadora: De todas las columnas que se pueden manejar en este simulador se escogió la del tipo: "Columna de Destilación Rigurosa TOWER", la cual fue usada para separar el isopentano que debe salir por el tope, los otros hidrocarburos deben salir por el fondo. La columna que hemos usado tiene 28 platos reales un condensador parcial y reboiler los cuales hacen en total 30 platos, de forma tal que la distribución de los platos son enumerados desde el tope al fondo, teniendo la siguiente configuración:

La etapa n° 1 sería el condensador parcial.

La etapa n° 2 sería el plato de tope.

La etapa n° 24 sería el plato de Alimentación.

La etapa n° 29 sería el plato de fondo.

La etapa n° 30 sería el reboiler.

Los otros datos de entrada en esta columna son los siguientes:

$T_{Subenfriada}$: 15°C.

P_{Tope} : 2.3 bar.

$\Delta P_{Condensador}$: 0.3 bar.

$\Delta P_{Columna}$: 0.3 bar.

Rel. Reflujo : 1

T_{Fondo} : 85°C.

Separador 2: Usado para separar el isopentano de los gases incondensables, sus datos iniciales son:

P : 2.4 bar.

T : 15°C.

Tamiz Molecular 2: En este equipo también usamos un “Separador de Componentes”, en donde los dimetilbutanos y los isopentanos son separados en fracciones al 99% de recuperado y de los otros hidrocarburos se tiene una separación al 0.5%.

9.2 SIMULACION DE LA PATENTE SELECCIONADA:

El sistema de isomerización que se va a simular se muestra en la Figura 30 y la composición de su alimentación se muestra en la Tabla 25.

Tabla 25: Carga al Proceso de Isomerización.

Componente	Flujo	Unidad
n-Pentano	79.418	kmol/h
i-Pentano	78.599	kmol/h
n-Hexano	33.857	kmol/h
2-Metilpentano	33.390	kmol/h
3-Metilpentano	19.158	kmol/h
2,2-Dimetilbutano	7.376	kmol/h
2,3-Dimetilbutano	0.001	kmol/h
Benceno	3.758	kmol/h
Hidrógeno	31.180	kmol/h
RON	74.5	-

La composición de la alimentación mostrada en la Tabla 25 representa los datos de entrada de la refinería de Cadereyta de la Ciudad de México, los cuales fueron obtenidos a través del Instituto Mexicano de Petróleo (IMP). Esta composición puede considerarse como una carga típica para un proceso de isomerización los cuales son similares a la composición de una gasolina primaria.

Antes de desarrollar la simulación de este proceso, el simulador da la opción de elegir bajo que termodinámica se efectuarán los cálculos de los parámetros termodinámicos tales como la entalpía, entropía, constantes de equilibrio líquido-vapor y otros, o puede darse el caso que el simulador seleccione una termodinámica por defecto. En este trabajo, seleccionamos la segunda opción, lo que significa que el simulador escoge la termodinámica para cálculos de los valores de K (constante de equilibrio LV) y entalpía, los modelos de ecuaciones basadas en la teoría de SRK (Soave Redlich Kwong).

Una vez definida todas las consideraciones que tiene el proceso de isomerización, realizamos la simulación obteniendo los resultados mostrados en

la Tabla 26 que pertenecen a la corriente 15 (figura 30) de producto principal o gasolina isomerizada.

Esta tabla nos muestra que la gasolina isomerizada tiene un número de octano de 94.2, esto se debe a que está compuesta principalmente de isopentano, 2,2 y 2,3 dimetilbutanos, los cuales tienen 93, 92 y 104 octanos respectivamente.

El porcentaje de gasolina producida es del orden del 75% de la alimentación. Además se puede notar que el contenido de compuestos aromáticos, caso del benceno, es mínimo, lo cual estaría cumpliendo con los estándares medioambientales internacionales, cuyo objetivo es producir gasolinas libre de aromáticos. Una comparación más que podemos hacer es referente a los tamices moleculares ubicados aguas arriba de las corrientes 6 y 15 de la Figura 30 respectivamente. La tabla 27 presenta valores finales de RON para ambas corrientes mencionadas.

Tabla 26: Composición de la Gasolina Isomerizada.

Componente	Flujo	Unidad	Composición (%)
n-Pentano	9.298	kmol/h	3.8
i-Pentano	144.335	kmol/h	58.4
n-Hexano	0.463	kmol/h	0.2
2-Metilpentano	12.293	kmol/h	4.9
3-Metilpentano	5.085	kmol/h	2.1
2,2-Dimetilbutano	32.299	kmol/h	13.1
2,3-Dimetilbutano	42.344	kmol/h	17.2
Benceno	0.004	kmol/h	0.0
Hidrógeno	0.089	kmol/h	0.0
Etano	0.207	kmol/h	0.0
Isobutano	0.697	kmol/h	0.3
RON	94.2	-	-

Tabla 27: Composición de la Gasolina en las corrientes 6 y 15.

Componente	Corriente 6	Corriente 15	Unidad
n-Pentano	45.056	9.298	kmol/h
i-Pentano	148.050	144.335	kmol/h
n-Hexano	36.034	0.463	kmol/h
2-Metilpentano	151.493	12.293	kmol/h
3-Metilpentano	74.961	5.085	kmol/h
2,2-Dimetilbutano	32.446	32.299	kmol/h
2,3-Dimetilbutano	42.429	42.344	kmol/h
Benceno	0.037	0.004	kmol/h
RON	83.4	94.2	-

Los otros resultados de la simulación del proceso de isomerización se puede observar en el Anexo I.

9.3 INTEGRACION DE LA GASOLINA ISOMERIZADA AL POOL DE GASOLINAS:

En la integración de las diferentes formas de gasolinas, se debe tener en cuenta la composición de la carga con la que se alimenta a cada uno de los procesos que producen gasolinas de alto octanaje, como ya se había comentado anteriormente (capítulo 5, Tabla 3), en ellas podemos notar que las composiciones de las alimentaciones son diferentes.

En un esquema de refinería actual, en el pool de gasolinas se unen distintas corrientes con origen en diferentes procesos del tipo físico o de conversión, así mismo, se agregan aditivos como el TEL o del tipo de oxigenados con el objeto de lograr un producto de acuerdo a la especificación nacional vigente.

Los procesos físicos como la destilación atmosférica o los procesos químicos denominados de conversión como la reformación catalítica, el craqueo catalítico

u otros más, son los que tradicionalmente se han usado para conformar gasolinas de alto octanaje.

En el caso de la gasolina con origen en el proceso de isomerización, esta puede fácilmente ser integrada al pool de gasolinas reemplazando a los aditivos, alcanzando, así, números de octanos deseados y en general mejorando la calidad de la mezcla.

Esta distribución de composición de alimentaciones a los procesos, nos hace pensar que ahora los componentes, principalmente los C₅, pueden ser utilizados para producir gasolinas de alto octanaje. En una gran refinería que cuenta con los procesos de reformación catalítica y de craqueo catalítico, prácticamente los C₅ quedarían un tanto relegados por su bajo octanaje y no podrían ser usados como gasolinas. El proceso de isomerización hace posible transformarlos para poderlos integrar al pool de gasolinas. Esta explicación puede verse mejor en la Figura 7 del capítulo 5, la cual muestra un esquema de refinería moderna que integra la unidad de isomerización para elaborar gasolinas de alta calidad, aprovechando al máximo los distintos cortes de hidrocarburos.

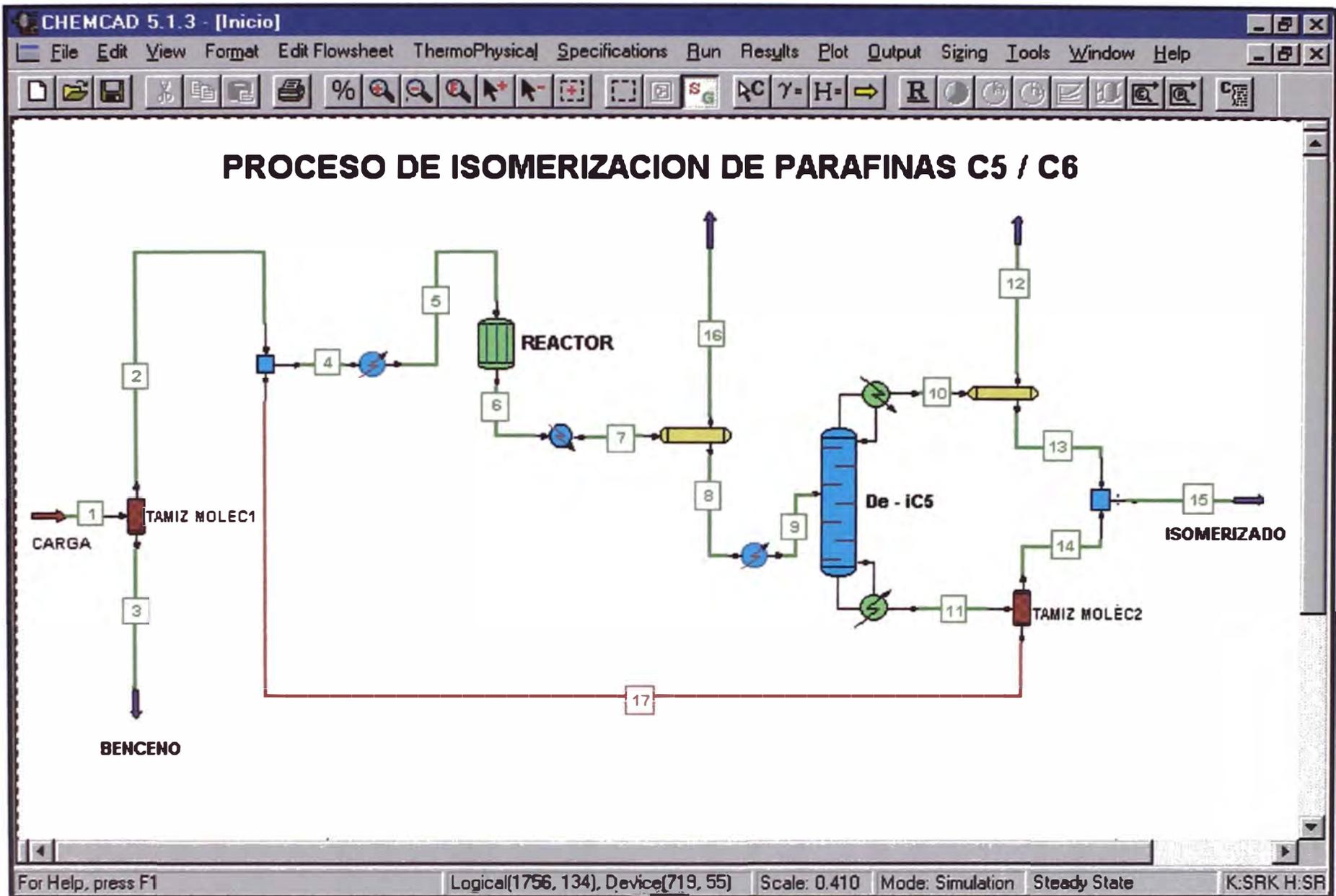


Figura 30. Proceso de Isomerización Simulado.

9.4 MARGEN ECONOMICO DEL PROCESO DE ISOMERIZACION:

Una de las formas para determinar el precio de cualquier combustible, en este caso el de la gasolina, es usando la “Metodología para el Cálculo de los Precios de Paridad de Importación” aprobado por la “Política de Fijación de Precios de Combustibles” de Petroperú S.A. del acuerdo N°. 0.39-1999-PP. La “Paridad de Importación” es el valor (costo de oportunidad) que tendrá un producto internado en el país, puesto en la brida del puente de despacho del terminal de ventas ubicado en Lima Metropolitana.

La “Paridad de Importación” de un combustible es un valor teórico que se calcula adicionando al valor FOB la totalidad de costos, gastos y tasas necesarias para colocar este producto a la salida de la planta de despacho. El valor FOB representa el precio del producto en la Costa del Golfo de los Estados Unidos (USGC) y es el resultado de la sumatoria del precio del producto marcador, un ajuste de calidad para determinados combustibles y el margen del trader internacional.

Los valores FOB y la Paridad de Importación se estructura de la siguiente manera:

Valor FOB = Precio Producto Marcador + Ajuste de Calidad + Margen Trader

Paridad de Importación = Valor FOB + Flete + Seguro + Advalorem + Gastos de Importación + Almacenamiento y Despacho + Gestión Comercial

El flete representa costo de transporte desde la Costa del Golfo de EE.UU. hasta el Callao. El seguro está estimado en 0.25% del Precio CFR (suma del valor FOB y el Flete). El Advalorem es el menor arancel vigente para la importación de los combustibles, es calculado sobre el Precio CIF (suma del Precio CFR y el Seguro), normalmente se aplica el valor de 10.2% para gasolinas y 9.6% para el resto de productos.

Los Gastos de Importación representan el costo de internar el producto en el país. El Almacenamiento y Despacho es fijado en 1.30 US\$/Bbl en base a los costos promedio de la Gerencia de Comercialización. La Gestión Comercial incluye el costo de comercialización así como el margen de descuento al mayorista que el importador debe considerar para colocar sus productos al distribuidor minorista o al consumidor industrial.

En la Costa del Golfo de los Estados Unidos, se venden dos tipos de gasolinas: la UNL87 y la UNL93, UNL significa un lead o gasolina sin plomo y los números son la semisuma de los RON y MON. El Precio del Producto Marcador de cada una de estas gasolinas es de 24.30US\$/Bbl y 25.20US\$/Bbl y corresponden a RON de 94 y 97 respectivamente. El precio de la gasolina puesta en el país se muestra en la Tabla 28.

Tabla 28: Estructura de Costos y Precios de gasolina importada en el Perú.

Concepto	Gasolina 94 RON US\$/Bbl	Gasolina 97 RON US\$/Bbl
Precio Marcador	24.30	25.20
Ajuste de Calidad	-0.40	-0.40
Valor FOB	23.90	24.80
Flete	2.50	2.50
Precio CFR (Valor FOB+Flete)	26.40	27.30
Seguro (0.25%CFR)	0.066	0.068
Precio CIF (CFR+Seguro)	26.466	27.368
Advalorem (10.2%CIF)	2.699	2.791
Gastos de Importación	0.355	0.355
Almacenamiento y Despacho	1.30	1.30
Gestión Comercial	0.88	0.88
Paridad de Importación	31.70	32.69

Si se considera que la Paridad de Importación es lineal con el RON, entonces, se puede determinar el precio de las gasolinas a diferentes RON. La Tabla 29 muestra los precios para el proceso de isomerización simulado.

Tabla 29: Precios para el Proceso de Isomerización Simulado.

Concepto	RON	Precio US\$/Bbl
Alimentación al proceso de isomerización simulado	74.5	25.53
Salida del reactor, corriente 6 de la figura 30	83.4	28.34
Producto final, gasolina isomerizada, corriente 15 de la figura 30	94.2	31.76

Para determinar el margen de ganancia de un barril de producto isomerizado se debe realizar la relación entre la diferencia de precios y número de octano de las corrientes de salida y entrada. Para un proceso de isomerización con una alimentación de 10000BPD, se tendrían márgenes de ganancia en las corrientes 6 y 15 de 28000 y 62000US\$/D respectivamente, los cuales representan un alto valor agregado. La Tabla 30 resume lo mencionado anteriormente.

Tabla 30: Comparación de Márgenes de Ganancia a 10000BPD de alimentación.

Concepto	Entrada	Corriente 6	Corriente 15	Unidad
Precio	25.53	28.34	31.76	US\$/Bbl
RON	74.5	83.4	94.2	-
Costo por barril	-	0.317	0.317	US\$/(Bbl-RON)
Margen de Ganancia	-	28000	62000	US\$/D

El costo de instalación de una unidad de isomerización en nuestro país con una capacidad de alimentación de 10MBPD, según los licenciadores de esta tecnología (Proceso Penex de UOP) está alrededor de los 10MMUS\$ \pm 50%, si consideramos los márgenes de ganancia indicados en la Tabla 30, que se proyecta en 22MMUS\$/año, a priori resulta interesante la puesta en marcha de un proceso de isomerización de parafinas C₅/C₆.

CAPITULO 10.0

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

10.1 CONCLUSIONES:

1. La tendencia mundial al uso de aditivos para mejorar el número de octano de las gasolinas caso del tetraetilo de plomo (TEL) o los aditivos oxigenados está disminuyendo cada vez más, debido a su incompatibilidad comprobada con el medio ambiente y con la salud humana. Este déficit de octanaje está impulsando a que los refinadores presten atención a procesos como la alquilación o la isomerización.
2. Las gasolinas sin plomo son utilizadas en vehículos con motores diseñados para este uso e integra también un convertidor catalítico para la combustión completa, logrando así disminuir las emisiones contaminantes al ambiente y cumplir con los estándares internacionales. La continuidad de esta tecnología depende del suministro constante de gasolinas sin plomo, si consideramos que la tendencia de los aditivos está decreciendo, entonces los procesos como la isomerización para producir gasolinas de alto octanaje, emergen como una solución.
3. Desde el punto de vista medioambiental, la gasolina obtenida del proceso de reformación catalítica presenta en su composición hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xilenos considerados como compuestos cancerígenos. En todo caso, resultaría impráctico quemarlas en motores de combustión conociendo el valor agregado que representan estos aromáticos BTX en la industria petroquímica. Similares efectos se tiene en una gasolina craqueada. En las gasolinas alquiladas, el efecto medioambiental negativo que se puede generar es por el catalizador a base de ácido fluorhídrico (HF) que usa. En cambio la gasolina que se obtiene del proceso de isomerización resulta ser una tecnología limpia o

por lo menos hasta la fecha no se han detectado efectos perjudiciales en el medioambiente.

4. Con respecto a las condiciones de operación, los procesos de isomerización trabajan en un rango de temperatura de 120-250°C, la presión puede ser variable. En cambio, en los procesos de conversión como la reformación catalítica, la temperatura de trabajo es superior a los 500°C y la presión en el orden de 30atm. lo que implica mayores costos en operación y mantenimiento respecto al proceso de isomerización.
5. Los catalizadores que son usados en el proceso de isomerización pueden ser los tipo de platino (Pt) en alúmina o platino en zeolita, principalmente la zeolita tipo Mordenita (por ser una zeolita comercial). La diferencia entre estos dos catalizadores radica en la temperatura del reactor, es decir, el primer catalizador trabaja a bajas temperaturas (120-150°C) y el segundo a altas temperaturas (260-290°C) tal como indican las patentes vigentes. Como se sabe, por efectos de los datos de planta se está considerando el primer catalizador.

Los sulfuros, agua, etc. son venenos (perjudiciales) para estos catalizadores por lo que deben tenerse en cuenta en la evaluación de la composición de la alimentación, ya que un exceso, desactivaría al catalizador dejándolo inactivo a las reacciones de isomerización.

6. En cuanto a la disponibilidad de la materias primas, se cuenta con los líquidos de gas natural de los campos de Aguaytía y Camisea ubicados en el Perú, son ricos en hidrocarburos C_5^+ . La puesta en marcha de una unidad de isomerización está asegurada en lo referente a la carga a este proceso puesto que se cuenta con una materia prima nacional, eliminando así la dependencia de suministros y precios del exterior.
7. El éxito de la producción de los dimetilbutanos se sustenta en el hecho que primero se favorece la rapidez de reacción y luego el equilibrio termodinámico, esto quiere decir, trabajar con un par de reactores

ordenados en serie, de forma tal que el primer reactor trabaje a mayor temperatura para lograr una mayor velocidad de reacción, y el segundo reactor trabaje a temperaturas más baja para lograr la máxima conversión, tomando ventaja del equilibrio de los dimetilbutanos que se favorece a temperaturas bajas, tal como se muestra en la Figura 2 del capítulo 3.

8. Se debe considerar también los productos de craqueo, estos tienen mayor producción a medida que se incrementa la temperatura de reacción. De aquí que el control de temperatura es una variable muy importante en las reacciones de isomerización, pues como se dijo, incrementando la temperatura se logra mayor velocidad de reacción, pero también se incrementa la producción de productos de craqueo.

Se debe tener presente también el efecto que genera los hidrocarburos aromáticos, pues la presencia de estos producen en el reactor reacciones de hidrogenación, lo cuales son extremadamente exotérmicas, por lo que incrementarían la temperatura del reactor y generar lo mencionado anteriormente. Es por ello que los hidrocarburos aromáticos deben ser hidrogenados en un reactor previo a la isomerización o en todo caso, usar los sistemas con tamices moleculares para adsorber estos hidrocarburos. Según este trabajo, el rango de temperatura para evitar los efectos de craqueo es de 390-410K.

9. Las suposiciones empleadas como considerarlo pseudohomogéneo y en estado estacionario facilitaron el modelamiento del reactor tubular, pues los resultados fueron comparados con los simuladores y también con datos reales de planta. Los resultados de la comparación fueron similares.

Esta comparación no solo validaron el modelamiento del reactor tubular, sino que también a los simuladores, puesto que hasta este punto era una incógnita de cómo es su respuesta frente al sistema reaccionante planteado. Tal comparación de resultados se muestra en la Tabla 23 del capítulo 8.

10. De los simuladores empleados, el Simulador 1 (Chemcad v5.1.3) presenta mayor consistencia en sus resultados frente al modelamiento del reactor y a los datos reales, puesto que su grado de desviación estándar con respecto a los datos reales (datos de planta) son menores con relación a la solución manual y al simulador 2 (Design II v8.38). La consistencia de estos resultados se muestran en la Tabla 24 del capítulo 8.
11. En relación a la oferta de la gasolina isomerizada, esta no tendría problemas en integrarse al pool de gasolinas, puesto que se lograría gasolinas de mejor calidad (sin aditivos y aromáticos) comercializables en el país y de acuerdo a la legislación ambiental nacional vigente.
12. El margen económico por RON producido en el proceso de isomerización que equivale a 0.317 US\$/Bbl-RON nos permite proyectar ganancias de 22MMUS\$/año que fácilmente pueden pagar la inversión de 10MMUS\$ que corresponde al precio de esta tecnología ofertado por los licenciadores como UOP.

10.2 RECOMENDACIONES:

1. De los procesos de isomerización vigentes (patentes), debe ser seleccionado aquel proceso que permita la mayor producción de dimetilbutanos, debido a que estos presentan mayor número de octano. Es recomendable que el proceso integre sistemas de adsorción como los tamices moleculares para poder tener en la composición final de la gasolina isomerizada a los dimetilbutanos por su elevado número de octano.
2. Es recomendable también realizar modelamientos cinéticos y estudios en el sistema reaccionante para el proceso de isomerización usando catalizadores a base de zeolitas a fin de poder determinar las condiciones de operación óptimas para el proceso.

3. Los ingenieros de procesos o los estudiantes de ingeniería de procesos deben estar familiarizados con este tipo de herramientas poderosas y confiables para poder auxiliar sus labores cotidianas de supervisión o de cursos universitarios, por lo que se recomienda adquirir o tener al alcance los simuladores.

4. Después de la conclusión de este trabajo, podemos observar la importancia del proceso de isomerización toda vez que produce gasolinas de alto octanaje y que son compatibles con la salud y con el medio ambiente, por lo que se recomienda realizar (trabajos o tesis posteriores) un estudio de prefactibilidad de la puesta en marcha de esta unidad o en su defecto, realizar un diseño en detalle para determinar el costo real de un proceso de isomerización que pueda operar en nuestro país.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Aguilar, G. Orlando, Gasolina sin plomo..."Lo bueno, lo malo y lo feo", Octubre, 1998.
www.mene.com/wwwboard/messages/350.html/
- [2] Barboza, M. Jacqueline, "Impactos Ambientais do Refino de Petróleo", Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Fevereiro 2001, pp. 32.
- [3] Barboza, M. Jacqueline, "Impactos Ambientais do Refino de Petróleo", Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Fevereiro 2001, pp. 30.
- [4] Cáceres, L, "EL Gas Natural", Mayo 2000, Lima – Perú.
- [5] Centeno J., "Gasolina sin Plomo amenaza la Seguridad Pública", Marzo 2000, Mérida - Venezuela.
jcenteno@telcel.net.ve
- [6] Collegium Ramazzini, "Position on Oxygenated and Reformulated Gasoline", December 22, 1996, in Holmes, Dirty Air.
- [7] Droguett, Sergio, "Elementos de Catálisis Heterogénea", Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Chile, Agosto 1983.
- [8] Droguett, S., "Elementos de Catálisis Heterogénea", Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Chile, Agosto 1983.
- [9] Durand, E. and Lin, Bartlesville, "Two-Stage Isomerization of Saturated C₆ Hydrocarbons", Phillips Petroleum Company, Patent Number: 6,133496, Date of Patent: Oct. 17, 2000.

- [10] Etienne, G., "Isomerización de parafinas normales como solución en los casos excedentes de pentanos", Bol. Tec. Méx. 8 (1979) 194.
- [11] Fogler, S., "Elements of Chemical Reaction Engineering", Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River, New Jersey 07458, E.U.A., Third Edition 2001.
- [12] Foley, R., "C₅/C₆ Isomerization Process", Shell Oil Company, Patent Number: 5,059741, Date of Patent: Oct 22, 1991.
- [13] Froment, G. and Bischoff, K., "Chemical Reactor Analysis and Design", Second Edition, Ed. John Wiley, E.U. 1990.
g.froment@che.tamv.edu
- [14] Hosten, L. and Froment, F., "Isomerization of n-pentane", Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., Vol. 10 (1971) 280.
- [15] Hollo, A. and Hancsók, J., "Skeletal isomerization of n-hexane over platinum-loaded H-Mordenite", Hung. J. Ind. Chem. Vesz. 25 (1997) 153.
ahollo@mol.hu
- [16] Johnson, B., "Integrated Process for C₄, C₅ and C₆ Isomerization", UOP, Des Plaines III, Patent Number: 5,082989, Date of Patent: Jan. 21, 1992.
- [17] Marin, B. and Froment, G., "Reforming of C₆ hydrocarbons on a Pt/Al₂O₃ catalyst", Chem. Eng. Sci., 37 (1982) 769.
- [18] Minor, P. y Torres, R., "Simulador de un Reactor Industrial de Lecho Fijo para la Isomerización de Parafinas Lineales", Grupo Procesos de Reacción del Instituto Mexicano del Petróleo.
rtroble@www.imp.mx
- [19] Rahlwes, W., "Isomerization Process", Phillips Petroleum Company, Patent Number: 4,655484, Date of Patent: Apr. 7, 1987.

- [20] Sachtler, A., "Isomerization Process for 2,3-Dimethylbutane Production", UOP, Des Plaines, Patent Number: 5,326925, Date of Patent: Jul. 5, 1994.
- [21] Silva, A., "Importancia de la unidad de FCC en la optimización de los resultados económicos de una refinería de petróleo", FCC en revista 15 (1998) 1.
- [22] Trimpont Van P., Marin, B. and Froment, G., "Reforming of C₇ hydrocarbons on a sulfided commercial Pt/Al₂O₃ catalyst", Ind. Eng. Chem. Res. 27 (1988) 51.
- [23] UOP Platforming Process, "Operations Handbook", August 1994, pp. 2-3.
- [24] UOP Platforming Process, "Operations Handbook", August 1994, pp. 1.
- [25] van de Runstraat, A., Kamp, A., Stobbelaar, P., van Grondelle, J., Krijnen, S. and van Santen, A., "Kinetics of Hydro-isomerization of n-Hexane over platinum Containing Zeolites", Eindhoven University of Technology, Journal of Catalysis 171 (1997) 77.
- [26] van de Runstraat, A., van Grondelle, J. and van Santen, R., "Microkinetics Modeling of the Hydroisomerization of n-Hexane", Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 3116.
tqtaar@chem.tue.nl
- [27] Weiz, P., "Advances in Catalysis and Related Subjects", Academic Press, London, 1963.

ANEXOS

- Anexo A : Glosario.
- Anexo B : Nomenclatura.
- Anexo C : Simulación de procesos.
- Anexo D : Procesos de conversión - Diagramas de flujo.
- Anexo E : Patentes de isomerización - Diagramas de flujo.
- Anexo F : Simulación manual de los reactores hidrogenación e isomerización.
- Anexo F-1 : Reactor de hidrogenación - Perfil de flujo y temperatura.
- Anexo F-2 : Reactor de hidrogenación - Método numérico para resolver el sistema reaccionante mediante el software Polymath v.5.0.
- Anexo F-3 : Reactor de isomerización - Parámetros y constantes cinéticas para desarrollar las ecuaciones de reacción.
- Anexo F-4 : Reactor de isomerización - Perfil de flujo y temperatura.
- Anexo F-5 : Reactor de isomerización - Método numérico para resolver el sistema reaccionante mediante el software Polymath v.5.0.
- Anexo G : Simulación del reactor de isomerización mediante el simulador 1
- Anexo G-1 : Reactor de isomerización - Esquema y datos para las 15 reacciones usadas en el simulador 1.

Anexo G-2	Reactor de isomerización - Perfil de flujo y temperatura.
Anexo G-3	Reactor de isomerización - Resultados obtenidos por el simulador 1.
Anexo H	Simulación del reactor de isomerización mediante el simulador 2.
Anexo H-1	Reactor de isomerización - Esquema y datos para las 15 reacciones usadas en el simulador 2.
Anexo H-2	Reactor de isomerización - Resultados obtenidos por el simulador 2.
Anexo I	Simulación de la patente seleccionada mediante el simulador 1 (Chemcad v5.1.3) - Resultados finales.
Anexo J	Tablas para determinar el Número de Octano de Mezclas.
Anexo K	Decreto Supremo N° 0.19-98-MTC.

ANEXO A

GLOSARIO

GLOSARIO

Aditivo. En este trabajo, se considera una sustancia química como el TEL, MTBE y otros, agregada a una gasolina para mejorar sus propiedades como el número de octano.

Adsorción. Penetración superficial de un gas ó un líquido en un sólido.

Alquilación: Proceso para la producción de un componente de gasolina de alto octano por síntesis de butilenos con isobutano.

Aromáticos: Hidrocarburos con una estructura de anillo, generalmente con un olor aromático distintivo y buenas propiedades solventes como el Benceno, Tolueno y Xileno (BTX).

Barril (bbl): Una medida estándar para los combustibles. Un barril = 35 galones imperiales, 42 galones US, ó 159 litros.

Catalizador: sustancia que cambia o altera la velocidad de reacción y permanece sin alterarse químicamente.

Compuesto: Término químico que se refiere a una sustancia de dos o más elementos químicos unidos en proporciones fijas, por peso.

Convertidor Catalítico: Dispositivo idóneo para la reducción de la contaminación del aire, ya sea por un proceso de oxidación o reducción, de los humos de salida por el tubo de escape en los motores de los automóviles.

Contaminación Ambiental: Presencia en el medio ambiente de uno o más contaminantes o cualquiera de sus combinaciones que perjudican o resultan nocivas a la salud y el bienestar humano, la flora y la fauna o que degradan la calidad del aire, agua, suelo o recursos naturales en general.

Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC): Proceso de conversión de hidrocarburos pesados presentes en los gasóleos de vacío para producir gasolina

Deshidrogenación. Reacción química en la cual un hidrocarburo pierde los hidrógenos de su estructura.

Desintegración catalítica o Craqueo: Proceso de rompimiento de moléculas grandes de hidrocarburos en otras más pequeñas. Si se realiza en una atmósfera de hidrógeno se conoce como un proceso de hidrodeshidrogenación o hidrocraqueo.

Compuestos oxigenados: Se emplea para describir compuestos que tienen en su estructura carbono, hidrógeno y oxígeno, tales como el MTBE, etc.

Destilación: Proceso de separación basado en la diferencia de puntos de ebullición de los líquidos en la mezcla que van a separarse.

Fraccionamiento: Nombre genérico del proceso de separación de una mezcla en sus componentes o fracciones.

Gas Natural: Es una mezcla de hidrocarburos, generalmente gaseosos presentes en forma natural en estructuras subterráneas. Consiste principalmente de metano (80%) y proporciones significativas de etano, propano y butano; también, alguna cantidad de condensado y/o aceite asociado con el gas.

Gases de Escape: Producidos por la quema de gasolina en los motores de combustión. Son dañinos al medio ambiente.

Gasolina: Mezcla de hidrocarburos usado como combustible en automóviles y motocicletas, etc.

Gasolina Natural: Mezcla de hidrocarburos compuesto mayormente por pentanos y más pesados, extraídos del gas natural, que alcanzan la presión de vapor, punto final y otras especificaciones para la gasolina natural.

Gasolina Oxigenada: Gasolina que contiene aditivos oxigenados como el etanol o el MTBE. Con ellos se busca mejorar la combustión y reducir las emisiones de monóxido de carbono en los gases de escape.

Gasolina alquilada: Producto proveniente del proceso de alquilación compuesto de hidrocarburos ramificados con alto índice de octano.

Gasolina Craqueada: Producto proveniente del proceso de craqueo catalítico.

Gasolina Isomerizada: Producto proveniente del proceso de isomerización.

Gasolina Reformada: Producto proveniente del proceso de reformación catalítica.

Gasolina Reformulada. Gasolina a la cual se le han alterado su composición o características para reducir la emisión de contaminantes en los vehículos.

Gravedad API: La escala utilizada por el Instituto Americano del Petróleo para expresar la gravedad específica de los tipos de petróleos.

Hidrocarburo: Cualquier compuesto o mezcla de compuestos, sólido, líquido o gas que contiene carbono e hidrógeno como el carbón, petróleo crudo y gas natural.

Hidrogenación: Reacción mediante la cual se adiciona hidrógeno a los dobles o triples enlaces para saturar una molécula.

Hidrotratamiento: Proceso que utiliza hidrógeno para liberar elementos no deseados (S, Cl, Va) de la estructura orgánica. Entre los más importantes está la hidrodeshulfuración.

Isomerización: Es el rearrreglo de la estructura de un compuesto sin aumentar ni disminuir ninguno de sus componentes.

Líquidos de Gas Natural (LGN): Aquellos hidrocarburos provenientes de formaciones productivas de gas natural que son licuados en las instalaciones de

campo o en plantas de separación de gas natural. Los líquidos del gas natural incluyen al etano, propano, butano y gasolina natural.

Medio Ambiente: Conjunto de procesos y factores externos que afectan la vida y el desarrollo de un organismo.

Es el conjunto de elementos bióticos y abióticos que interactúan en un espacio y tiempo determinado.

Modelo: Representación bajo cualquier forma de un objeto, proceso o sistema.

MON: Número de octano motor.

Nafta: Un rango de destilados más ligeros que el kerosene, utilizada como carga para la producción de gasolina para motores y para la industria química (p. ej. : para elaboración de etileno).

Número de Octano: Índice de calidad de la gasolina para motor, el cual se obtiene por comparación con el isooctano.

Ozono: Estado alotrópico del oxígeno (O_3) que se forma cuando el oxígeno (O_2) reacciona con otro compuesto en presencia de luz solar. En la parte superior de la atmósfera, protege la Tierra de los rayos ultravioletas del Sol. A nivel del suelo es un irritante respiratorio y se le considera un contaminante.

Patente: Una concesión legal emitida por un gobierno que permite al inventor excluir a otras personas de fabricar, utilizar o vender un invento, declarado como propio, durante el plazo de vigencia de la patente.

Proceso Químico: Sucesión ordenada de operaciones físicas y químicas interconectadas en los que se transforman unos productos en otros a escala industrial. El número y variedad de los procesos químicos es considerable, constituyendo su conjunto el núcleo de la industria química. Ejemplo: fabricación de ácido nítrico, fraccionamiento del petróleo, etc.

Pseudohomogéneo: Son sistemas que no pertenecen al sistema homogéneo pero que se consideran como tal. Se usan con frecuencia en reacciones de polimerización y reacciones enzimáticas.

Refinación: Conjunto de procesos industriales empleados para transformar los petróleos crudos en productos derivados; nafta, gas-oil, kerosene, solventes, lubricantes, asfalto, etc.

Refinería: Complejo de instalaciones en el que el petróleo crudo se separa en fracciones ligeras y pesadas, las cuales se convierten en productos aprovechables o insumos.

Reformación. Proceso de conversión catalítica de fracciones como gasolina y nafta, formando productos de alto índice de octano. Es una combinación compleja de reacciones en donde predomina la deshidrogenación de los naftenos.

Reservas Probadas: Son las cantidades estimadas de hidrocarburos a partir de análisis de la información de la ingeniería geológica obtenidas mediante métodos confiables que demuestran, con razonable certeza, la recuperación de tal recurso en un futuro.

RON: Número de octano Research

Saturnismo: Forma crónica de intoxicación por plomo caracterizada por diversos signos y síntomas, como dolores abdominales de tipo cólico, anemia y trastornos neurológicos.

Simulación: Reproducción o representación mediante un modelo de un suceso o secuencia de sucesos relacionados.

Tamiz Molecular: Son zeolitas usadas como adsorbentes.

Tecnología: Aplicación con propósitos prácticos del conocimiento obtenido de la ciencia pura.

Tetraetilo de plomo: Aditivo comúnmente usado en la gasolina para aumentar su número de octano y mejorar su capacidad antidetonante. Es peligroso por las emisiones de plomo que produce.

Uso de Tecnologías Limpias: Modificaciones hechas a las instalaciones para limitar la generación de contaminantes durante el proceso de producción, almacenamiento o transporte.

Zeolitas: Es una mezcla de sílice y alúminas que conforman una estructura microporosa y es usada para diferentes propósitos, tales como reacciones químicas, sistemas de adsorción, etc

ANEXO B

NOMENCLATURA

NOMENCLATURA

<i>2MTP</i>	: 2-metilpentano.
<i>3MTP</i>	: 3-metilpentano.
<i>2,2DMB</i>	: 2,2-dimetilbutano.
<i>2,3DMB</i>	: 2,3-dimetilbutano.
<i>2-MTH</i>	: 2-metilhexano.
<i>2,2DMP</i>	: 2,2-dimetilpentano.
<i>a</i>	: Alúmina.
<i>a_j</i>	: Orden de la Reacción del Componente j (ver simuladores).
<i>akj</i>	: Factor exponencial para el reactante k en la reacción j (ver simulador).
<i>A_o</i>	: Factor de Frecuencia.
<i>A_j</i>	: Factor de frecuencia en la reacción j (ver simuladores).
<i>Al₂O₃</i>	: Trióxido de aluminio o alúmina.
<i>AlCl₃</i>	: Tricloruro de aluminio.
<i>bkj</i>	: Factor exponencial del reactante k en la reacción j (ver simuladores).
<i>Bz</i>	: Benceno
<i>CaO</i>	: Óxido de calcio.
<i>C₄</i>	: Butanos.
<i>C₄⁼</i>	: Butilenos.
<i>C₄ – C₉</i>	: Corte de hidrocarburos desde 4 átomos de carbono hasta 9.
<i>C₇ – C₉</i>	: Corte de hidrocarburos desde 7 átomos de carbono hasta 9.
<i>C₅</i>	: Parafinas de 5 átomos de carbono.
<i>C₆</i>	: Parafinas de 6 átomos de carbono.
<i>C₅/C₆</i>	: Parafinas de 5 y 6 átomos de carbono.
<i>C₅⁻</i>	: Productos del craqueo de hidrocarburos con 6 átomos de carbono.
<i>C₆⁻</i>	: Productos del craqueo de hidrocarburos con 7 átomos de carbono.
<i>C₇</i>	: Parafinas de 7 átomos de carbono.
<i>C₉</i>	: Parafinas de 9 átomos de carbono.
<i>C₁₁</i>	: Parafinas de 11 átomos de carbono.
<i>C₁₅</i>	: Parafinas de 15 átomos de carbono.
<i>CH₃</i>	: Radical metil.

C_5H_{12}	: Pentanos.
C_6H_{14}	: Hexanos.
$C_5H_{12}O$: Metil terbutil eter.
CO	: Monóxido de carbono.
CO ₂	: Dióxido de carbono.
C	: Concentración.
C_i	: Concentración de la especie i.
C_k	: Concentración del reactante k.
CONC _j	: Concentración del Componente j (C_j).
C_p	: Capacidad calorífica.
C_{p_j}	: Capacidad Calorífica de la especie j.
$C_{p_{nc5}}$: Capacidad calorífica del n-pentano.
$C_{p_{iC5}}$: Capacidad calorífica del i-pentano.
$C_{p_{nc6}}$: Capacidad calorífica del n-hexano.
$C_{p_{2MTP}}$: Capacidad calorífica del 2-metilpentano.
$C_{p_{3MTP}}$: Capacidad calorífica del 3-metilpentano.
$C_{p_{22DMB}}$: Capacidad calorífica del 2,2-dimetilbutano.
$C_{p_{23DMB}}$: Capacidad calorífica del 2,3-dimetilbutano.
$C_{p_{H2}}$: Capacidad calorífica del hidrógeno.
$C_{p_{C5^-}}$: Capacidad calorífica de los productos de craqueo.
DeC ₆	: Columna dehexanizadora.
DeIC ₆	: Columna deisohexanizadora.
DeMCP	: Columna demetilciclopentanizadora.
DMB's	: Dimetilbutanos.
ECH	: Etilciclohexano.
ETBE	: Etil terbutil eter.
E_A	: Energía de activación.
E_j	: Energía de activación en la reacción j.
E_{kj}	: Energía de adsorción del componente k en la reacción j.
E_{A0}	: Energía de activación a la temperatura de referencia
$F_{j v}$: Flujo del componente j antes del diferencial de volumen del reactor.
$F_{j v+\Delta v}$: Flujo del componente j después del diferencial de volumen del reactor.
F_j	: Flujo Molar del componente j.
F_T	: Flujo molar total.

F_{BZ}	: Flujo molar del benceno.
F_{nC5}	: Flujo molar del n-pentano.
F_{iC5}	: Flujo molar del i-pentano.
F_{nC6}	: Flujo molar del n-hexano.
F_{2MTP}	: Flujo molar del 2-metilpentano.
F_{3MTP}	: Flujo molar del 3-metilpentano.
F_{22DMB}	: Flujo molar del 2,2-dimetilbutano.
F_{23DMB}	: Flujo molar del 2,3-dimetilbutano.
F_{H2}	: Flujo molar del hidrógeno.
F_{C5^-}	: Flujo molar de los productos de craqueo.
GLP	: Gas licuado de petróleo.
H_2	: Hidrógeno.
H_2S	: Ácido sulfhídrico.
HCl	: Ácido clorhídrico.
HCS	: Hidrocarburos.
HF	: Ácido fluorhídrico.
H_2SO_4	: Ácido sulfúrico.
I	: i-Parafina.
i	: Suscripción para la reacción i.
i	: Suscripción para el componente i (ver simuladores).
iC_5	: Isopentano.
j	: Suscripción para el componente j.
j	: Suscripción para la reacción j (ver simuladores).
k	: Constante de reacción.
k	: Suscripción para el reactante k (ver simuladores).
k_1	: Constante de velocidad de la reacción 1.
k_{10}	: Constante de velocidad de la reacción 1 a temperatura de referencia.
K	: Constante de Equilibrio.
K_1	: Constante de equilibrio de la reacción 1.
K_{10}	: Constante de equilibrio de la reacción 1 a temperatura de referencia.
$LHSV$: Velocidad espacial.
$LHHW$: Modelo cinético Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson.
m	: Platino.
MCH	: Metilciclohexano.

MCP	: Metilciclopentano.
MgO	: Óxido de magnesio.
MON	: Número de octano motor.
MTBE	: Metil terbutil eter.
nC₅	: Normal pentano.
nC₆	: Normal hexano.
nC₇	: Normal heptano.
N	: i-Olefina.
Ni	: Níquel.
N_j	: Coeficiente Estequiométrico del componente i en la reacción j.
NO_x	: Óxidos de nitrógeno.
O	: n-Olefina.
P	: n-Parafina.
Pt	: Platino.
Pd	: Paladio.
PCE	: Percloroetileno
PFR	: Reactor flujo pistón (Plug Flow Reactor)
PRE	: Presión.
r	: Ecuación de velocidad de reacción.
r_i	: Ecuación de velocidad de reacción de la reacción i
r_i	: Razón de formación para el componente i (ver simuladores).
R	: Constante universal de los gases.
Re	: Renio.
RON	: Número de octano Research.
Si/Al	: Relación sílice-alúmina.
SiO₂	: Óxido de silicio o sílice.
T	: Temperatura.
T_o	: Temperatura de referencia
T_{j V}	: Temperatura antes del diferencial de volumen del reactor.
T_{j V+ΔV}	: Temperatura después del diferencial de volumen del reactor.
TAME	: Teramil metil eter.
TBA	: Alcohol Terbutílico.
TEL	: Tetraetilo de plomo.
TEM	: Temperatura.

<i>TEP</i>	: Tetraetilo de plomo.
<i>TOL</i>	: Tolueno
<i>V</i>	: Volumen del reactor.
v_{ji}	: Coeficiente estequiométrico del componente j en la reacción i.
<i>ZSM-5</i>	: Zeolita.
ρ_B	: Densidad volumétrica del catalizador.
Ω	: Factor de efectividad del catalizador.
Φ	: Fracción de huecos del catalizador.
ΔH_i	: Entalpía de la reacción i.
ϕ_{kj}	: Factor de frecuencia de adsorción del componente k (ver simulador).
β_j	: Factor beta de la reacción j (fuerza de adsorción) (ver simulador).
ΔP	: Caída de presión.

ANEXO C

SIMULACIÓN DE PROCESOS

SIMULACIÓN DE PROCESOS

Dentro del conjunto de herramientas disponibles para el análisis y el diseño de procesos, la “Simulación de Operaciones Unitarias y Sistemas Químicos” desempeña un papel básico y fundamental, muy especialmente en aquellos procesos cuyo grado de complejidad hace inviable su estudio por métodos analíticos.

Se podría definir brevemente un simulador de procesos como un programa de ordenador o paquete informático que puede realizar cálculos de balances de materia y energía de un proceso sea éste un equipo u operación básica aislada, una unidad de planta o la planta entera misma. Por otro lado, una simulación se podría también definir como un modelo matemático de ese proceso que reproduce su comportamiento ya sea en condiciones estacionarias (simulación estacionaria) o en condiciones no estacionarias (simulación dinámica).

Los datos de entrada al proceso deben ser cargados en el programa simulador para que pueda realizar los cálculos de balances de materia y energía con el objeto de obtener los resultados de simulación. Estos resultados de simulación pueden ser la respuesta al cálculo y diseño de un intercambiador de calor o hasta el desarrollo de un plan de puesta en marcha de una compleja unidad de proceso.

Las técnicas de Simulación de Procesos se fundamentan en el desarrollo y la obtención de uno o varios modelos matemáticos del sistema o proceso que se trata de simular. El modelo o los modelos matemáticos están constituidos por una serie de ecuaciones que representan los balances de materia, de energía, la ecuación de estado del sistema, etc., de dicho sistema, partiendo de ese modelo, se podrá obtener información del sistema por métodos analíticos. Ahora bien, en muchos casos la complejidad de la solución analítica hace necesario el uso de métodos numéricos o analógicos para su resolución, muy especialmente en el caso del régimen dinámico.

La simulación es pues una herramienta informática de desarrollo muy específica pero a la vez potente con la que se pueden resolver simultáneamente las ecuaciones de ese modelo matemático, ya sea con dependencia del tiempo (simulación dinámica) o sin que intervenga el tiempo (simulación estática).

En este punto nos podemos preguntar que más ventajas se pueden derivar de la utilización de la simulación. En la actualidad, un ingeniero de procesos, en el curso de su trabajo normal, necesita llevar a cabo cálculos de balances de materia, determinación de propiedades fisicoquímicas, determinación de rendimientos, dimensionamiento de equipos, cálculos de necesidades de potencia eléctrica, etcétera. La Simulación de Procesos puede permitir la realización de todos estos cálculos ingenieriles. Además de realizar el diseño del proceso, el ingeniero debe optimizarlo desde el punto de vista no sólo técnico sino también económico. Esto representa en muchos casos la realización de cálculos repetitivos, alterando unas pocas variables del proceso. El empleo de la Simulación de Procesos y el buen criterio ingenieril pueden reducir drásticamente el número de cálculos a realizar para la optimización del proceso. La Simulación de Procesos, puede ser también útil para el entrenamiento de personal antes de la puesta en marcha de un proceso.

Las ventajas de procesar un diagrama de flujo mediante el uso de estas herramientas informáticas no se limitan únicamente a la reducción de gastos de personal, de recursos de ingeniería y de tiempo en la etapa de diseño del proceso. La ventaja más importante es la mayor consistencia de los resultados obtenidos tras el diseño asistido por simulación y la optimización técnica y económica del proceso. Asimismo, es muy importante puntualizar que los resultados obtenidos mediante simulación han de ser contrastados, en lo posible, con datos reales de una planta ya existente, para evitar errores debidos a un incorrecto manejo de los simuladores o a datos erróneos de propiedades fisicoquímicas que puedan ser usados por el programa. Así pues, el verdadero potencial de la simulación aparecerá una vez que el contraste con los datos reales de proceso haya resultado positivo. Es entonces cuando las condiciones de operación de la planta objeto de estudio se pueden optimizar, con el fin de obtener un determinado objetivo ya sea la reducción de costos, la mejora de las calidades de los productos, la optimización energética, etc.

La simulación estacionaria: Es un modelo matemático del proceso que representa su comportamiento en condiciones estacionarias, efectuando tanto balances de materia como de energía para cualesquiera que sean las condiciones de entrada al proceso. La simulación estacionaria se ejecuta en el programa simulador.

La mayoría de los simuladores estacionarios son programas abiertos permitiendo al usuario la introducción de nuevos módulos, de nuevas opciones termodinámicas o nuevos datos fisicoquímicos obtenidos experimentalmente mediante la inclusión de instrucciones en lenguajes de programación conocidos. Con este tipo de herramienta, el ingeniero puede conseguir:

- a. La optimización de las condiciones de operación del proceso en estacionario.
- b. La revisión, mejora y ampliación del diseño previo del proceso.
- c. La identificación de cuellos de botella y el estudio para su eliminación.
- d. La reducción de consumos energéticos y la maximización de la producción.
- e. La detección de posibles causas de averías y accidentes.
- f. El diseño y desarrollo desde el comienzo del proceso.
- g. El desarrollo de estudios de viabilidad.
- h. El estudio de estrategias de control para el proceso.

La simulación dinámica: Es un modelo matemático que permite determinar su comportamiento en condiciones no estacionarias mediante el uso de un programa informático denominado simulador. Este comportamiento se traduce en la evolución a lo largo del tiempo de las variables de proceso frente a cambios en las entradas al modelo ya sean éstas las condiciones de alimentación al proceso o los puntos de consigna del sistema de control del proceso. También se dan, por supuesto, condiciones de funcionamiento no estacionario no sólo en procesos continuos sino también en procesos discontinuos como puedan ser procesos tipo "batch" o procesos tales como la pérdida de actividad de un lecho catalítico. Estos procesos discontinuos son también susceptibles de ser simulados dinámicamente. La potencia y capacidad de cálculo de los simuladores dinámicos se fundamenta, sobre todo, en que son capaces de resolver de forma simultánea un gran número de ecuaciones donde participa la variable tiempo. Estas ecuaciones pueden ser de carácter algebraico o diferencial y pueden ser lineales o no lineales.

De un modo muy similar al de los simuladores estacionarios, los simuladores dinámicos comerciales tienen una estructura flexible que permite de una manera más o menos sencilla el desarrollo de modelos dinámicos de los procesos a simular pudiéndose combinar los distintos módulos de la librería de modelos con ecuaciones “a medida”. Incluso, el usuario de estos programas puede editar los modelos que vienen incluidos en la librería para hacerse sus propios modelos con el grado de rigor en la modelización que se desee. El usuario puede conseguir mediante simulación dinámica:

- a. No sólo la mejora sino la optimización de los consumos energéticos del proceso modelado, de la capacidad de producción en procesos continuos en estado transitorio o discontinuos, teniendo presente el sistema de control.
- b. La definición, estudio y mejora de estrategias de control avanzado: por ejemplo, el estudio de una estrategia de control inferencial.
- c. La evaluación y desarrollo de procedimientos y “recetas” de parada y puesta en marcha de procesos continuos y discontinuos.
- d. La evaluación de situaciones de riesgo y emergencia para evitar en la medida de lo posible accidentes y mejorar la seguridad en el proceso.
- e. El modelizado de operaciones inherentemente discontinuas: reactores tipo “batch”, destilaciones discontinuas, lechos de adsorción en configuración de tipo dual paralelo.
- f. El desarrollo y uso de modelos fisicoquímicos rigurosos para el control multivariable predictivo MBPC en lugar de los habituales modelos identificados.
- g. La interconexión del sistema de control de proceso con el simulador dinámico como herramienta de optimización en línea.
- h. El entrenamiento de personal de planta y la mejora de los procedimientos de operación que se están empleando en ésta.

ANEXO D

PROCESOS DE CONVERSIÓN

DIAGRAMAS DE FLUJO

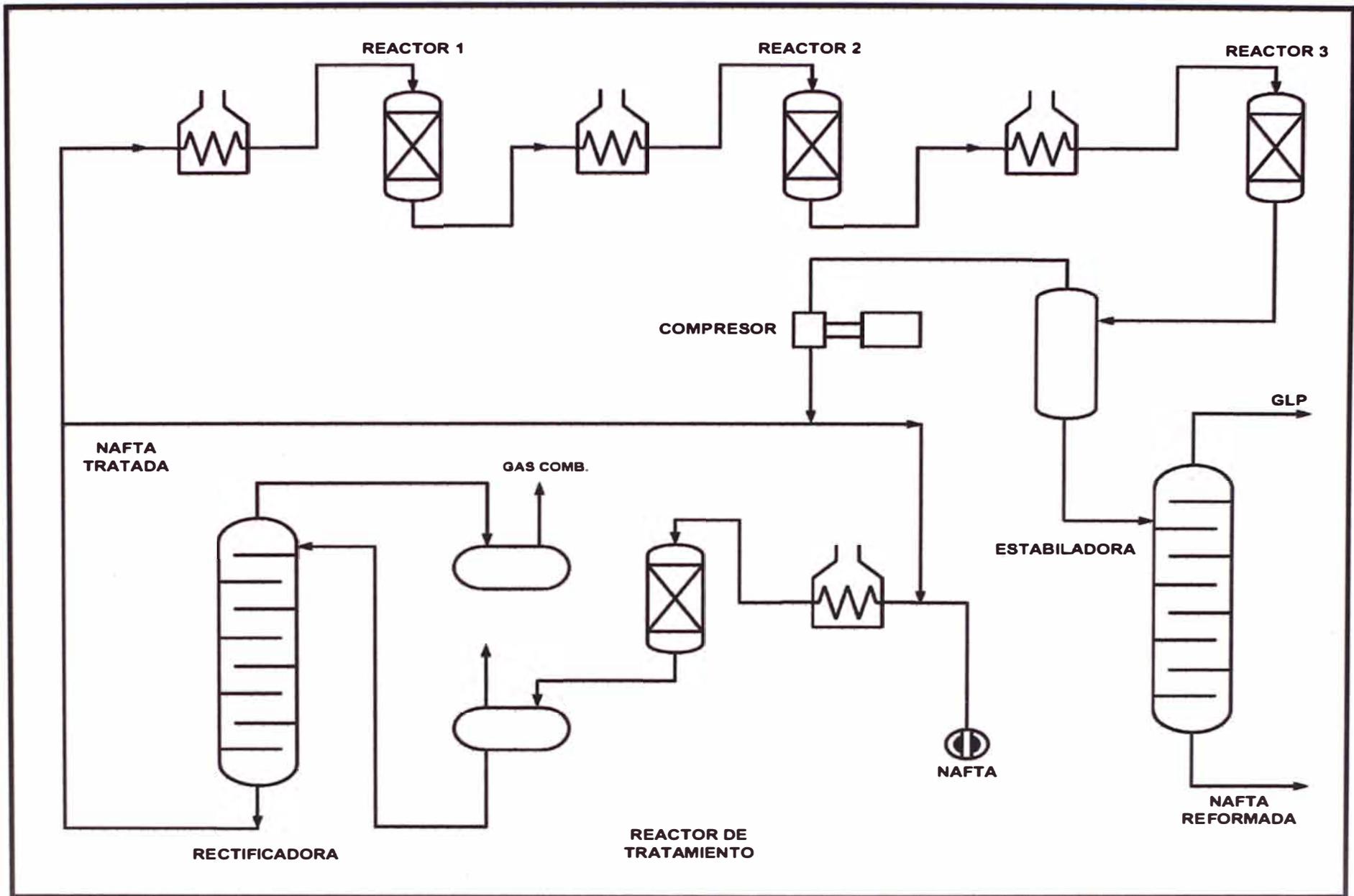


Figura 3. Proceso de Reformación Catalítica.

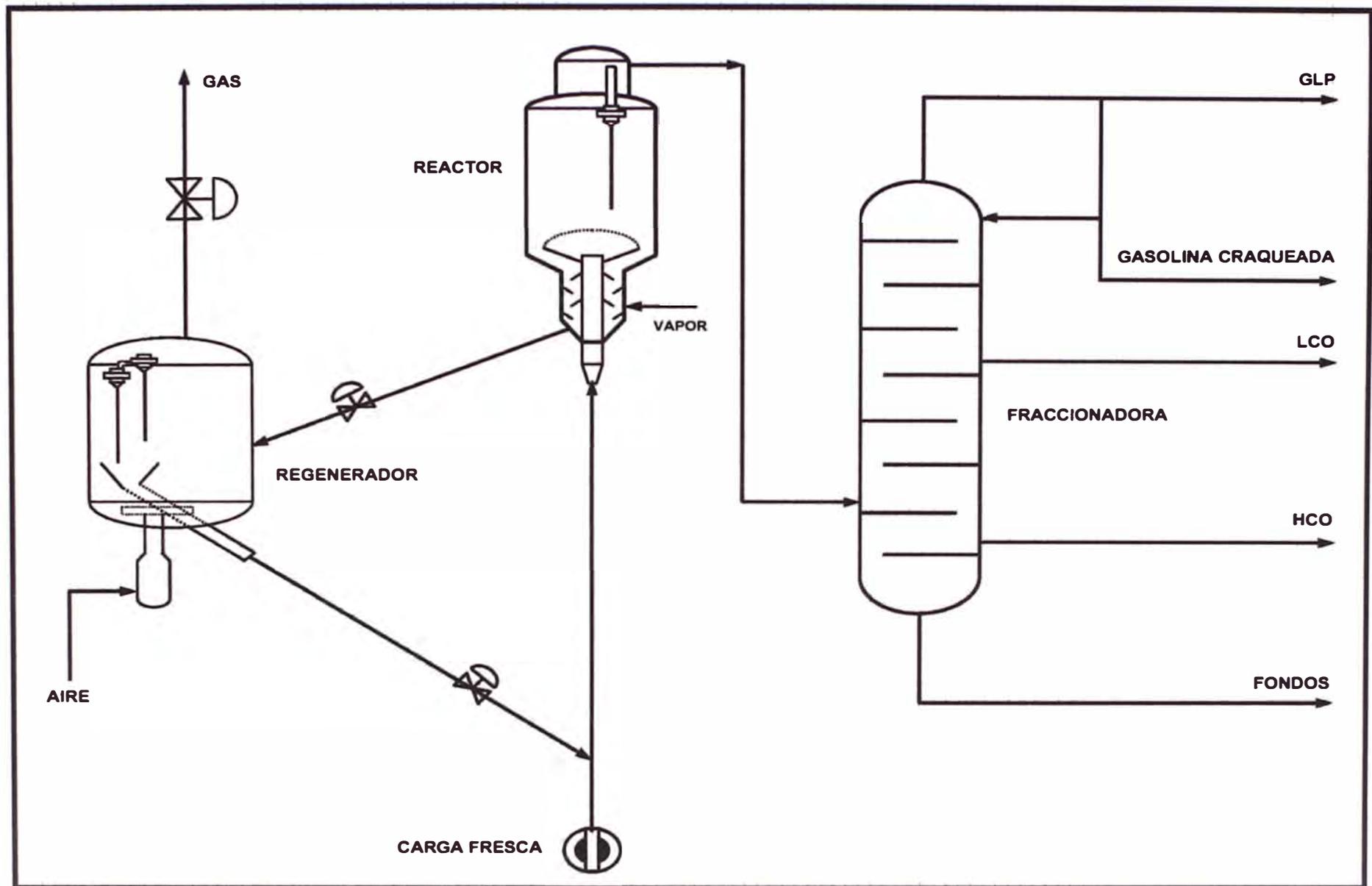


Figura 4. Proceso de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC).

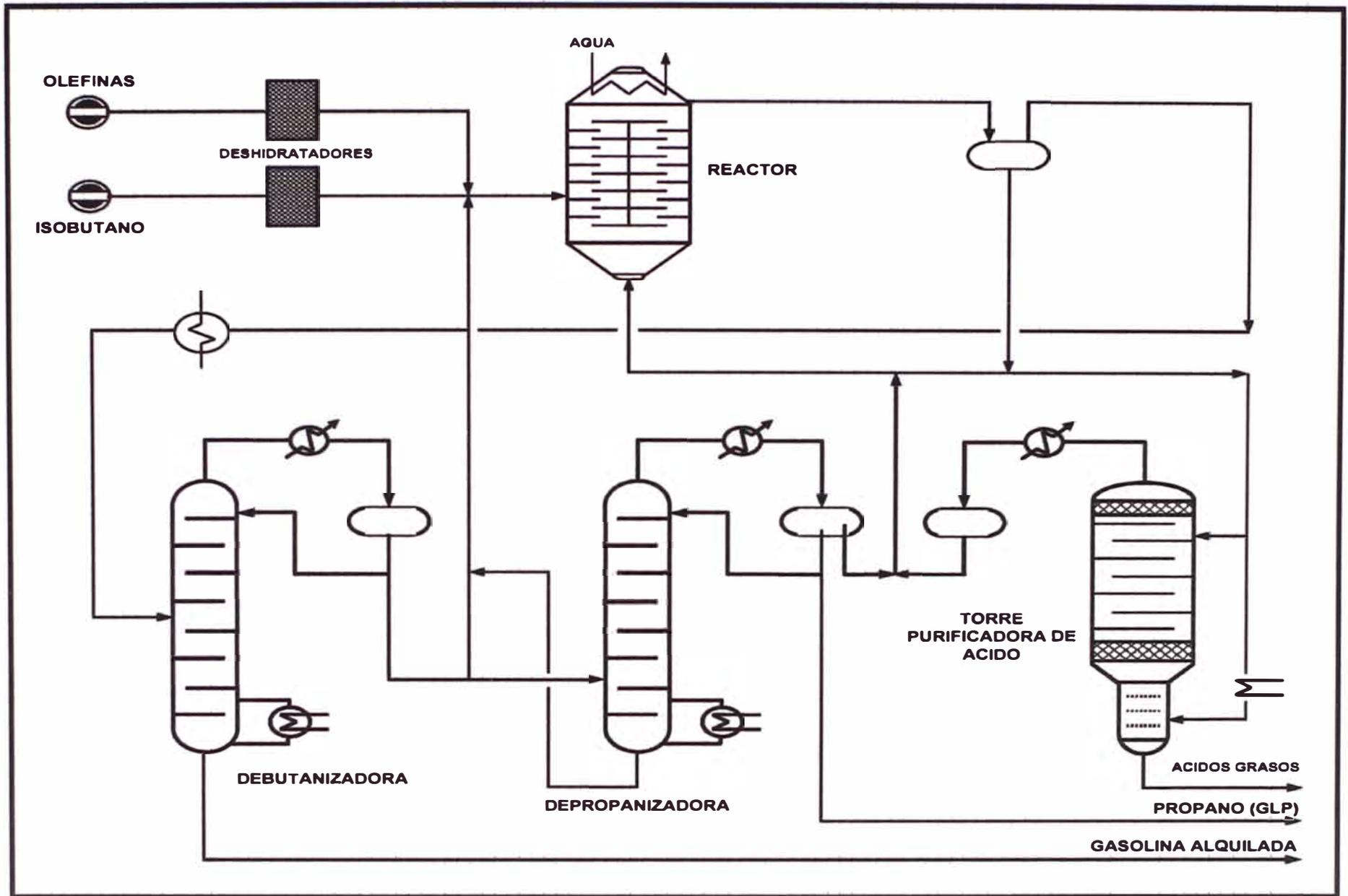


Figura 5. Proceso de Alquilación.

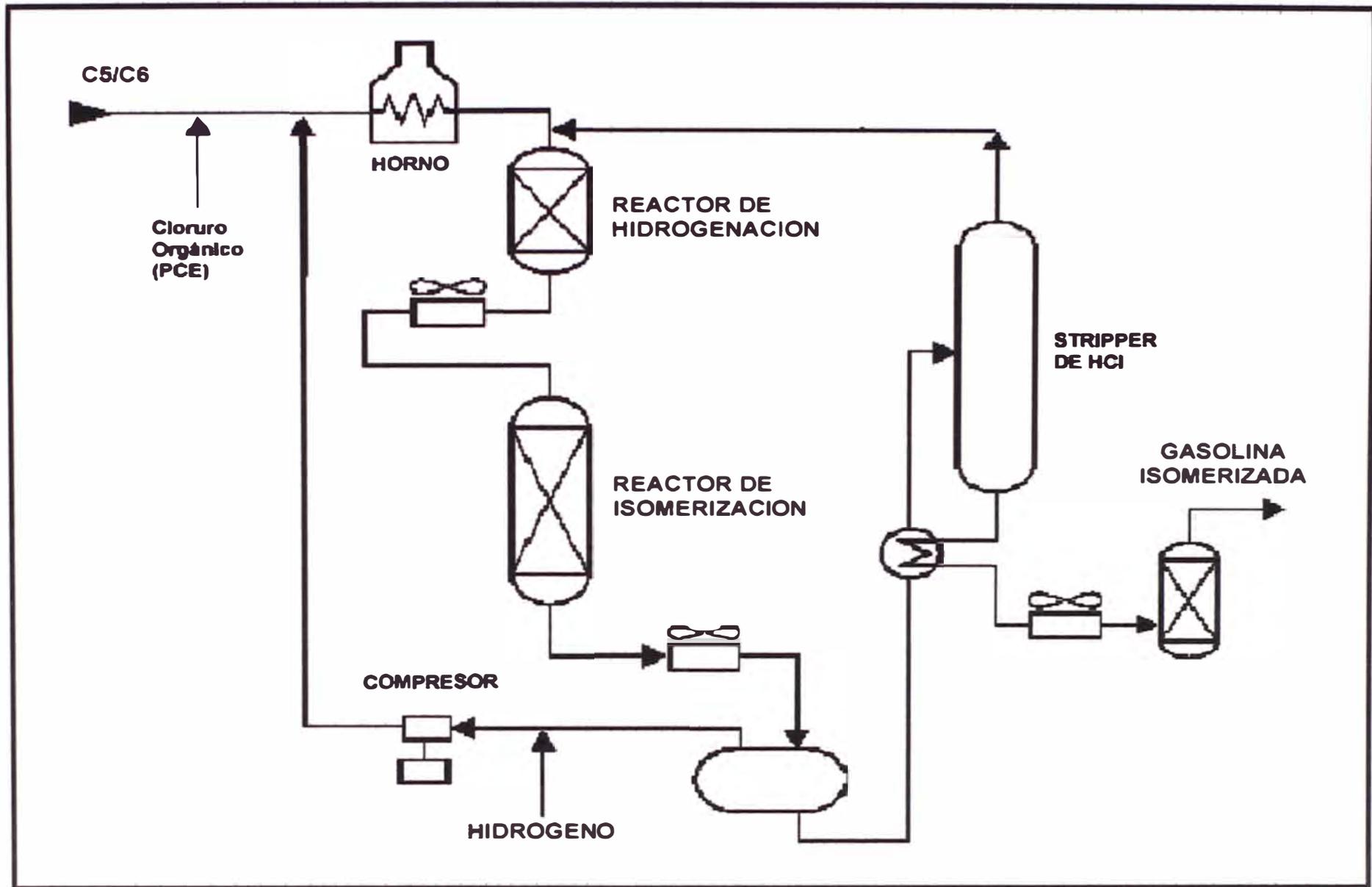
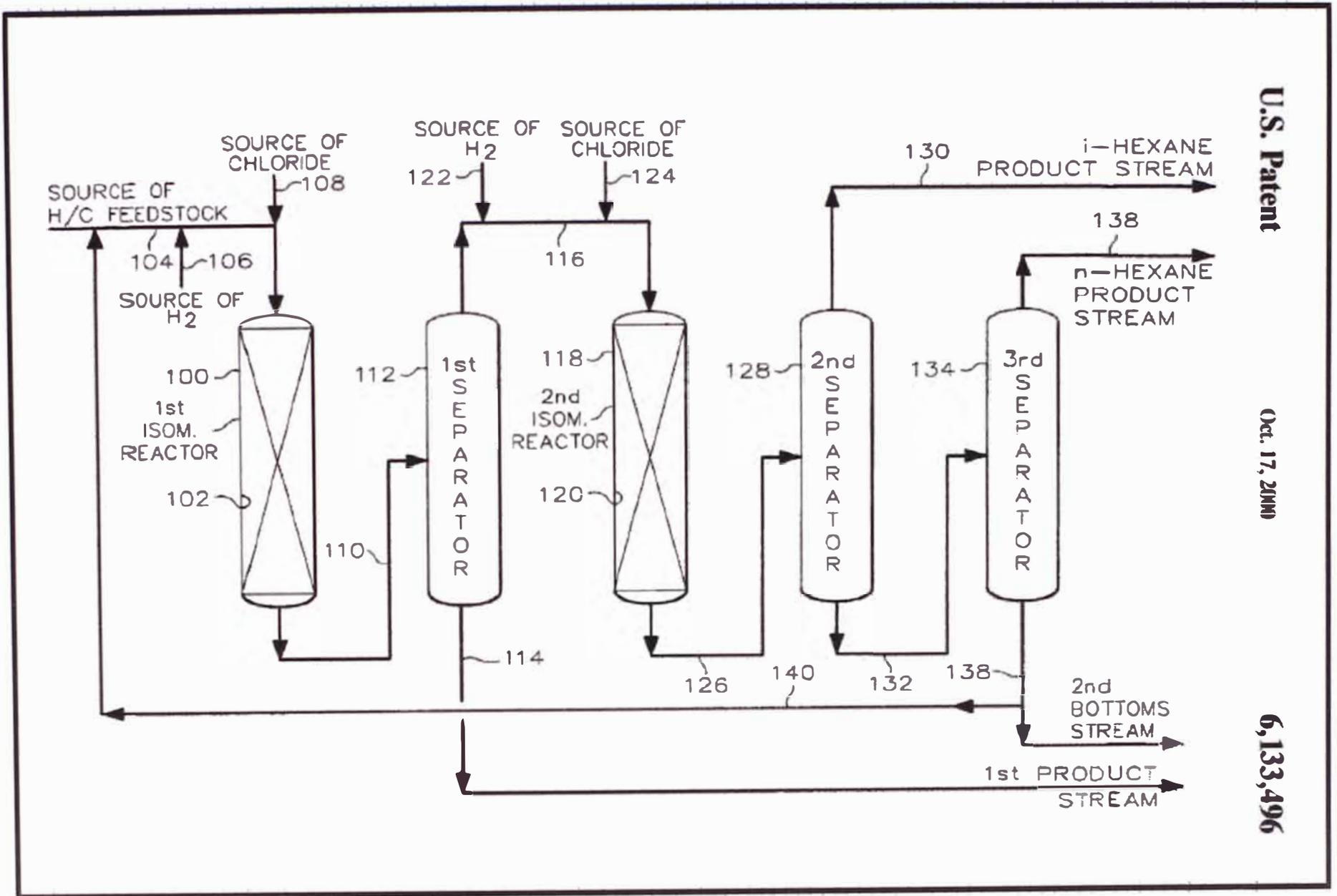


Figura 6. Proceso de Isomerización.

ANEXO E

PATENTES DE ISOMERIZACION

DIAGRAMAS DE FLUJO



U.S. Patent

Oct. 17, 2000

6,133,496

Figura 12. Isomerización de Hidrocarburos Saturados en Dos Etapas. Patente N° 6133426.

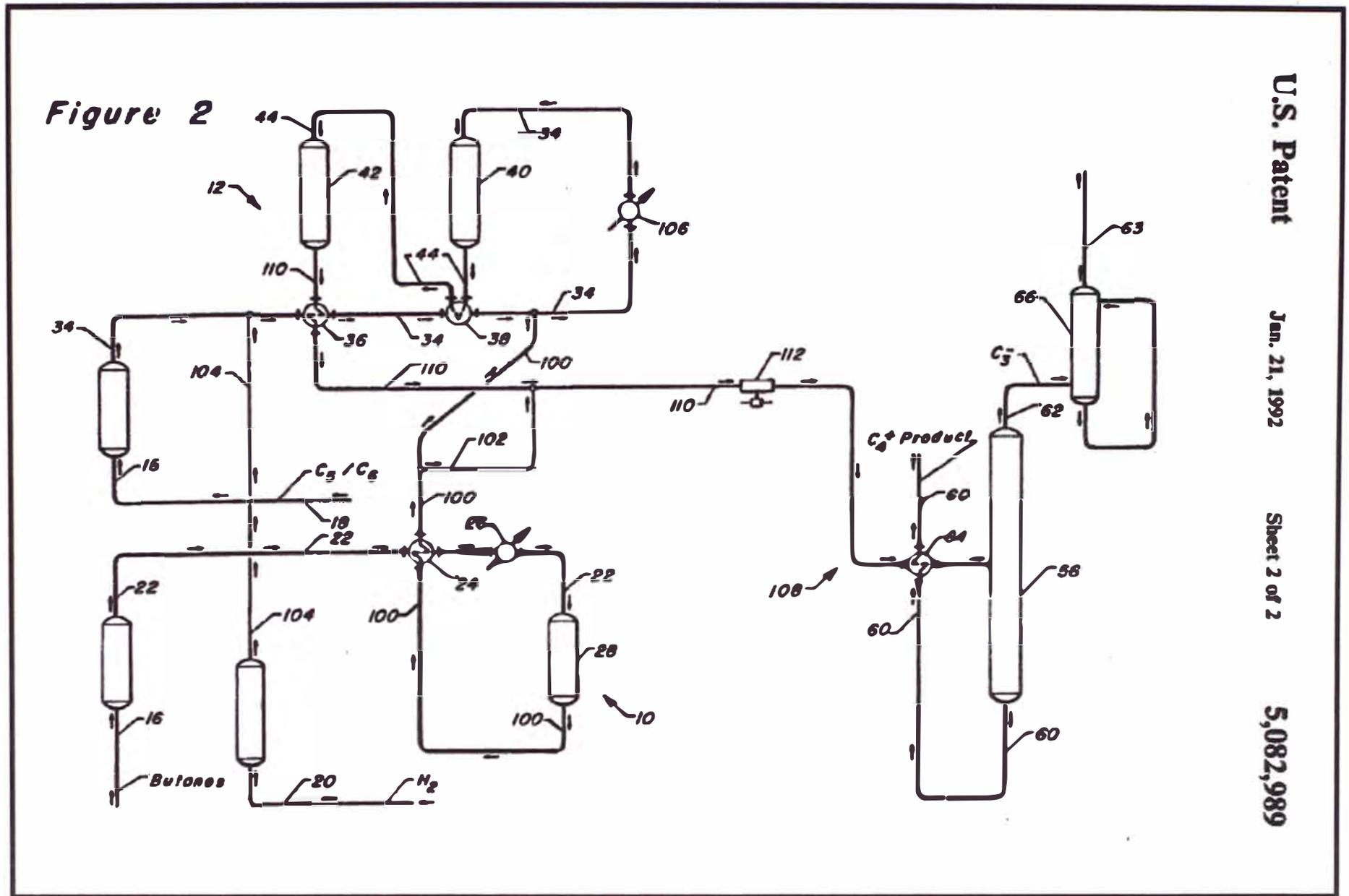


Figura 14. Proceso Integrado para la Isomerización de C₄, C₅ y C₆. Patente N° 5082989.

FIG. 1

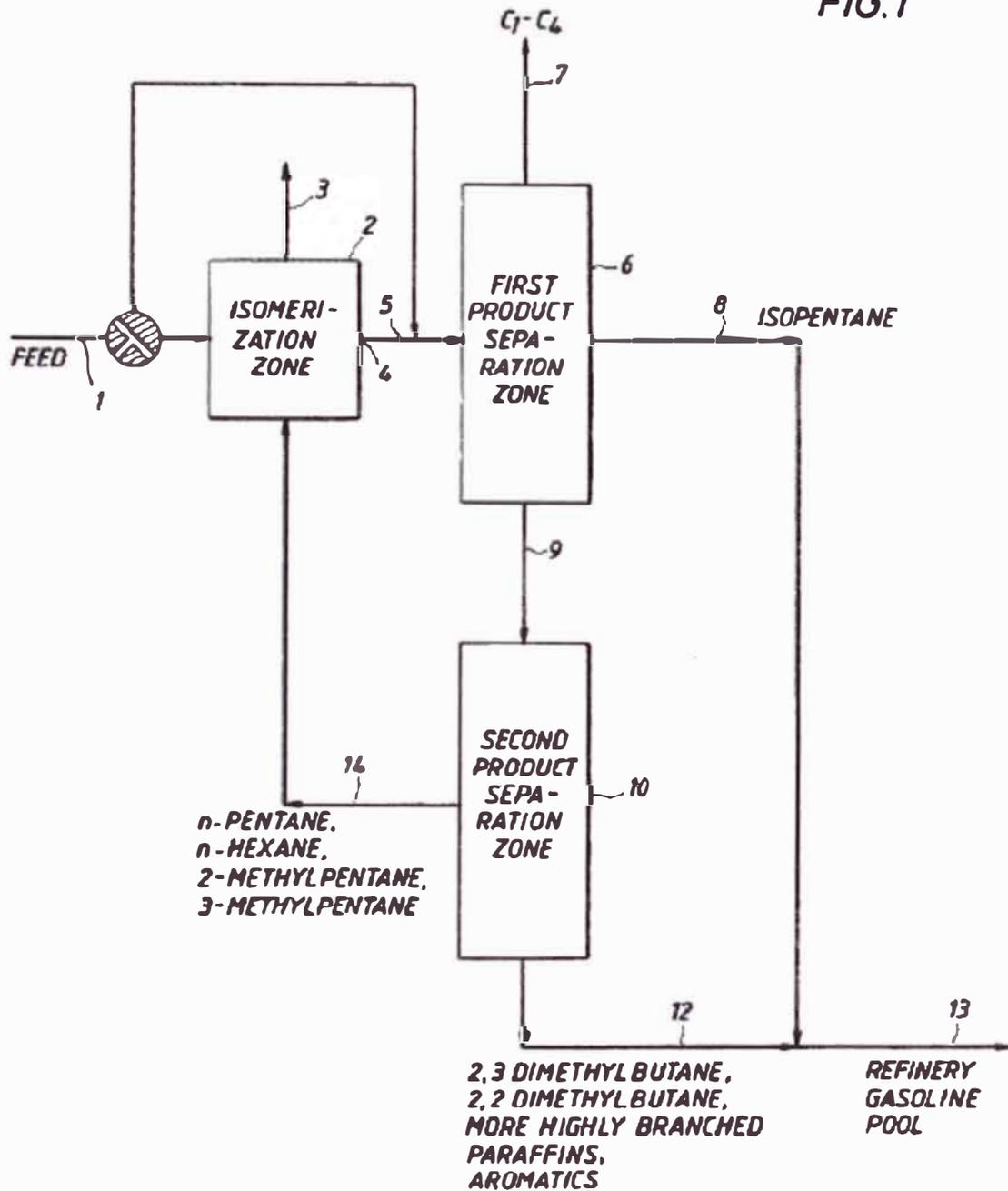


Figura 15. Proceso de Isomerización de C₅ / C₆. Patente N° 5059741.

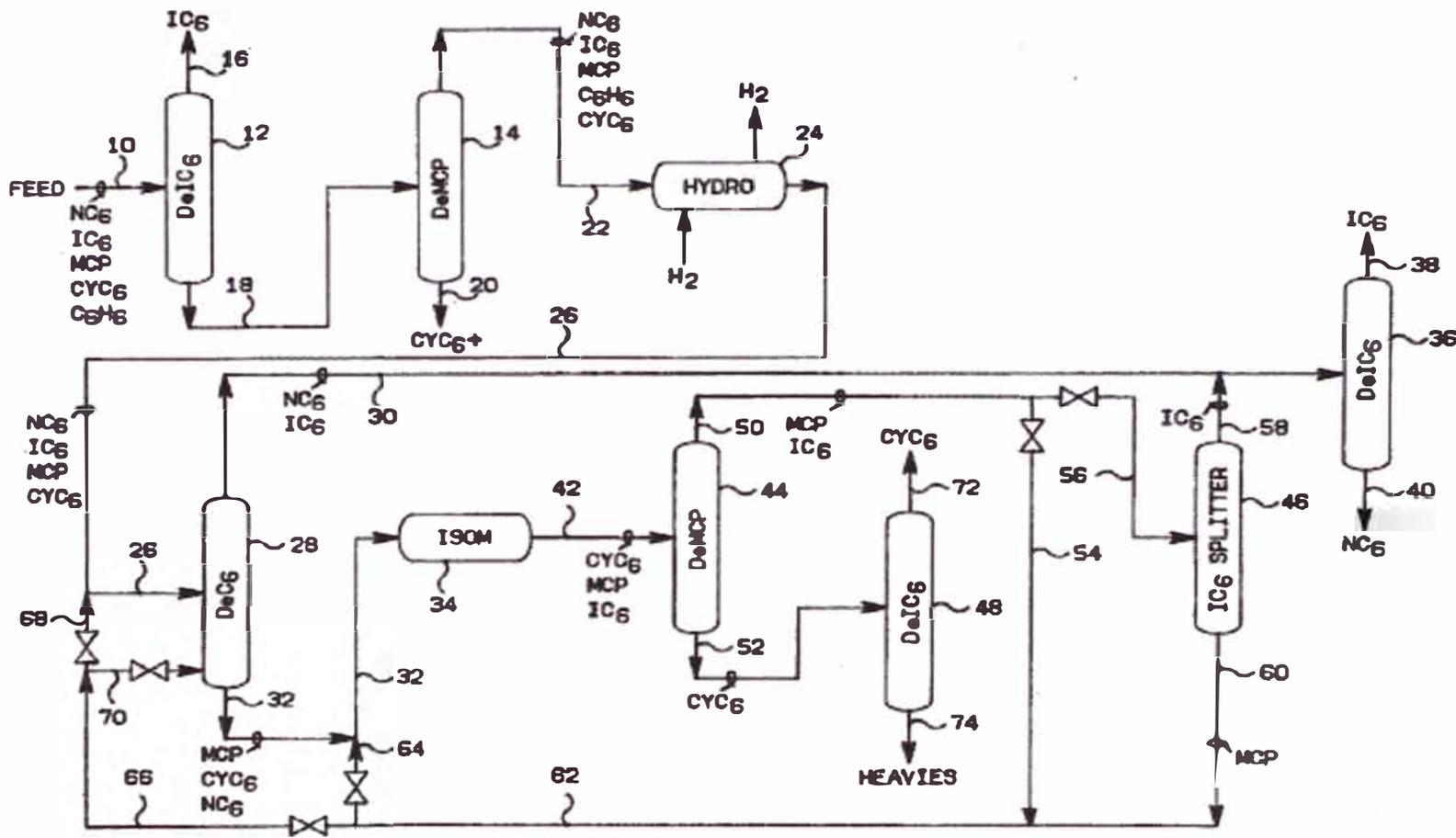


Figura 16. Proceso de Isomerización. Patente N° 4655484.

Figure 1

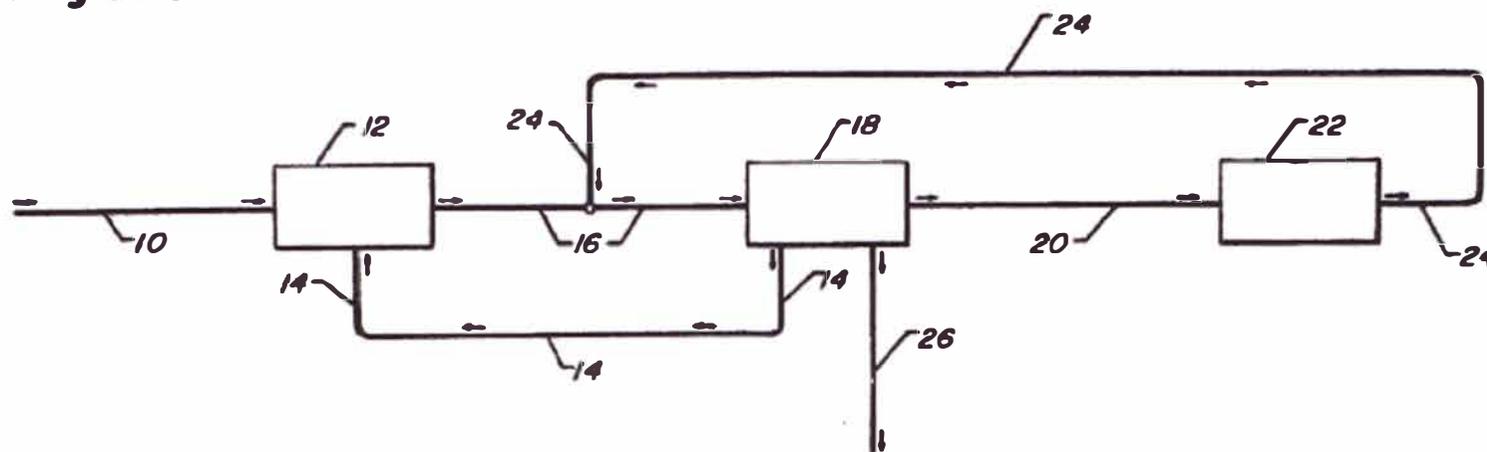


Figure 2

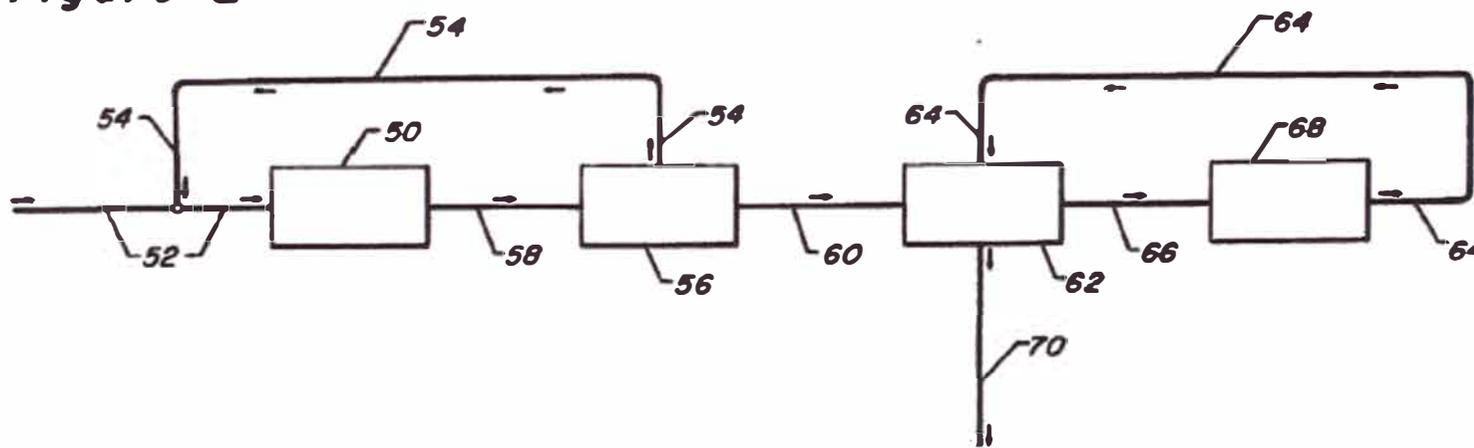


Figura 17 y Figura 18. Proceso de Isomerización para la Producción de 2,3-DMB. Patente N° 5326925.

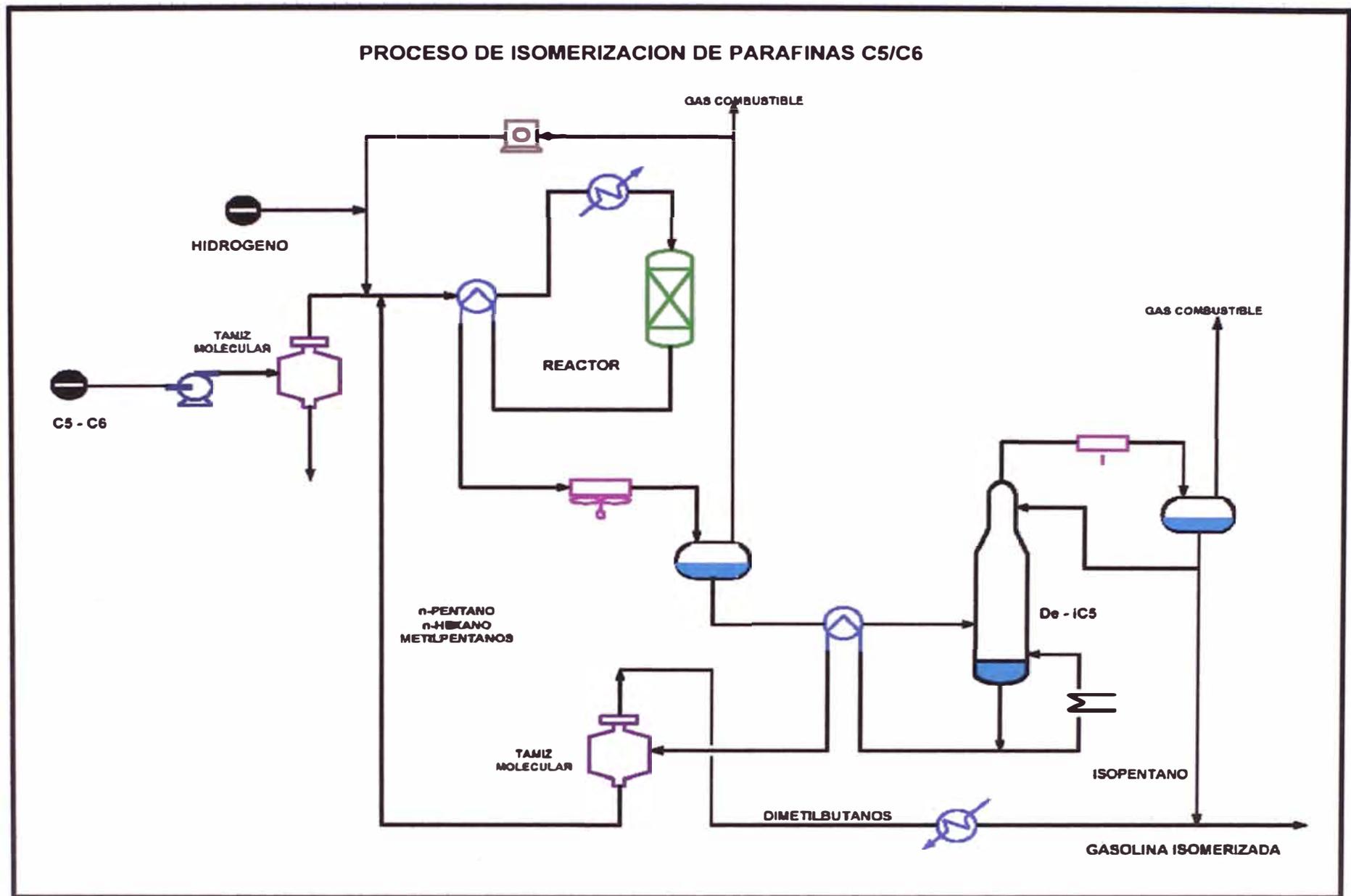


Figura 19. Proceso de Isomerización combinando las Patentes N° 5059741 y N° 5326925.

ANEXO F

SIMULACIÓN MANUAL DE LOS REACTORES HIDROGENACION E ISOMERIZACION

ANEXO F-1

REACTOR DE HIDROGENACIÓN

PERFIL DE FLUJO Y TEMPERATURA

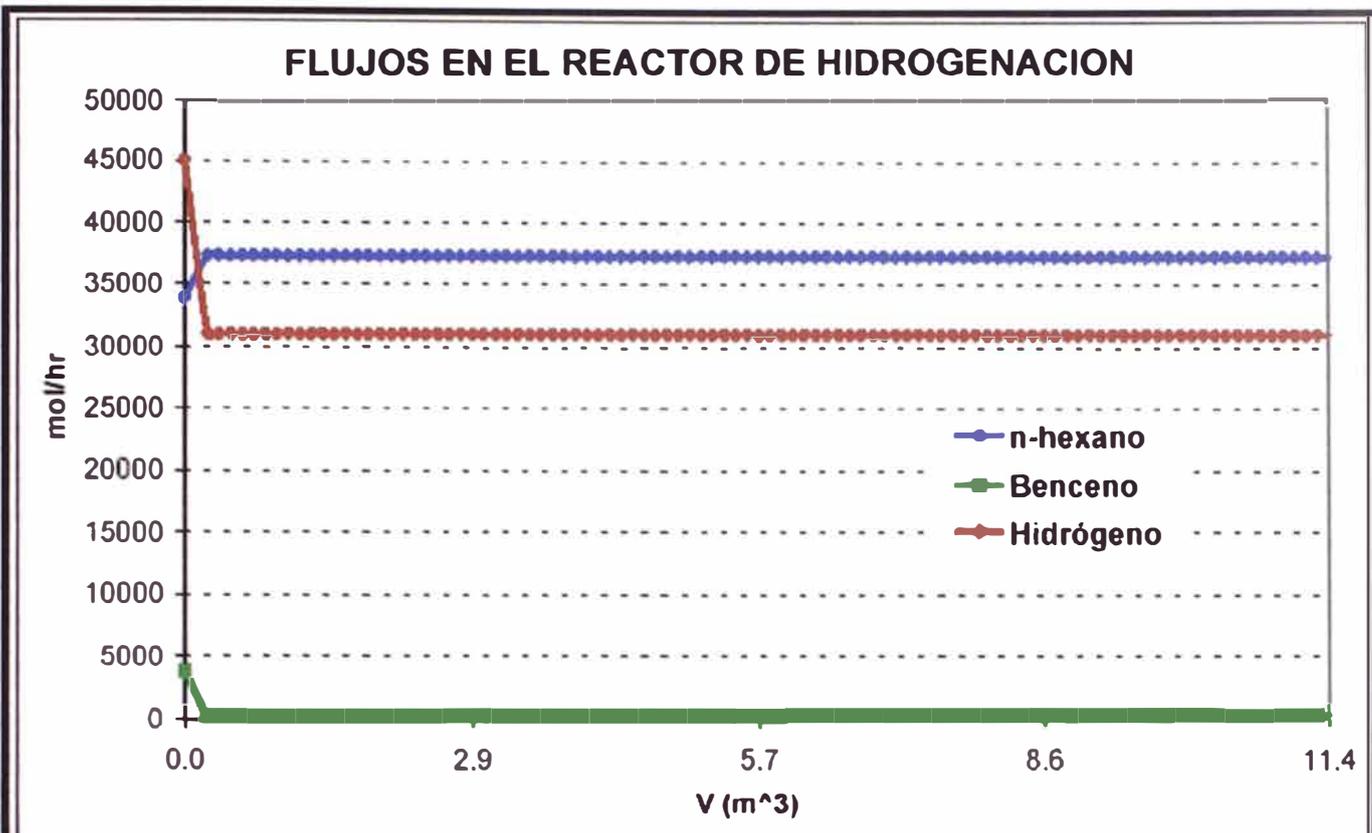


Figura 21. Perfil de Flujo en el Reactor de Hidrogenación.

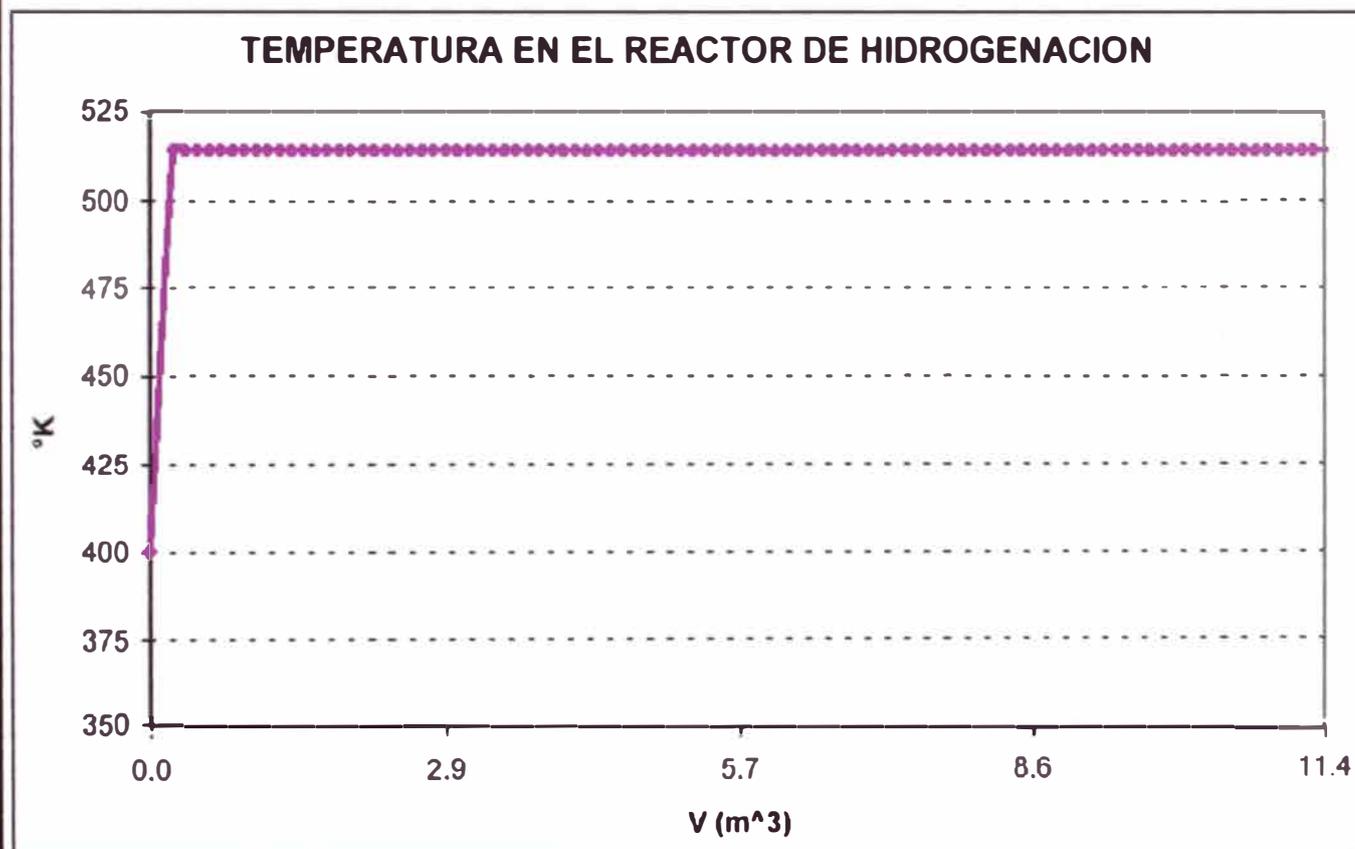


Figura 22. Perfil de Temperatura en el Reactor de Hidrogenación.

ANEXO F-2

REACTOR DE HIDROGENACIÓN

**METODO NUMERICO PARA RESOLVER EL
SISTEMA REACCIONANTE MEDIANTE EL
SOFTWARE POLYMATH v.5.0**

RESULTADOS FINALES

En el cálculo manual de los reactores de hidrogenación e isomerización, se plantearon una serie de ecuaciones diferenciales las cuales formaron un sistema de ecuaciones diferenciales con variables a los flujos de cada uno de los componentes que participan en el proceso y la temperatura con respecto al volumen del reactor. Este sistema de ecuaciones diferenciales se desarrolló usando la técnica de los métodos numéricos (método de Runge-Kutta, RK). El desarrollo del sistema de ecuaciones diferenciales (ODE) fue llevado a cabo a través de un paquete de computación denominado POLYMATH v5.1. El Polymath es el paquete más "amable con el usuario", tiene los siguientes programas: Ajuste de curvas, Resolvedor de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO), Resolvedor de ecuaciones algebraicas no lineales y Regresión no lineal.

Los resultados finales obtenidos para el reactor de hidrogenación son los siguientes:

POLYMATH Results

No Title 11-27-2002, Rev5.1.225

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
V	0	0	11.4	11.4
FnC6	3.386E+04	3.386E+04	3.736E+04	3.736E+04
FBZ	3758.85	255.25953	3758.85	255.25959
FH2	4.503E+04	3.102E+04	4.503E+04	3.102E+04
T	400	400	514.24359	514.24359
To	298	298	298	298
Ft	8.265E+04	6.863E+04	8.265E+04	6.863E+04
K1	3.768E+11	2.066E+04	3.768E+11	2.066E+04
k1	8.341E+06	8.341E+06	1.346E+10	1.346E+10
Cto	0.642	0.642	0.642	0.642
CpH2	29.1	29.1	29.1	29.1
CpnC6	182.6	182.6	182.6	182.6
CpBZ	111.9	111.9	111.9	111.9
sumFCp	7.913E+06	7.753E+06	7.913E+06	7.753E+06
r1	3646.5189	-1.4373778	3646.5189	-0.0585715
S	1.53	1.53	1.53	1.53
sumdHri	9.314E+08	-3.671E+05	9.314E+08	-1.496E+04

ODE Report (RKF56)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(\text{FnC6})/d(V) = S*(r1)$
- [2] $d(\text{FBZ})/d(V) = S*(-r1)$
- [3] $d(\text{FH2})/d(V) = S*(-4*r1)$
- [4] $d(T)/d(V) = S*(\text{sumdHri})/(\text{sumFCp})$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $T_0 = 298$
- [2] $F_t = \text{FBZ} + \text{FH2} + \text{FnC6}$
- [3] $K_1 = 5.80E+22 * \exp(-250280/8.314 * (1/T_0 - 1/T))$
- [4] $k_1 = 95.25 * \exp(110570/8.314 * (1/T_0 - 1/T))$
- [5] $C_{t0} = 0.642$
- [6] $C_{pH2} = 29.1$
- [7] $C_{pnC6} = 182.6$
- [8] $C_{pBZ} = 111.9$
- [9] $\text{sumFCp} = (\text{FnC6} * C_{pnC6} + \text{FBZ} * C_{pBZ} + \text{FH2} * C_{pH2})$
- [10] $r_1 = k_1 * (C_{t0}/F_t) * (\text{FBZ} * (C_{t0}/F_t)^4 * (\text{FH2})^4 - \text{FnC6}/K_1)$
- [11] $S = 1.53$
- [12] $\text{sumdHri} = (255416) * (r_1)$

Independent variable

variable name : V
initial value : 0
final value : 11.4

Precision

Step size guess. h = 0.000001
Truncation error tolerance. eps = 0.000001

General

number of differential equations: 4
number of explicit equations : 12
Elapsed time : 20.8333 sec
Data file: ISOMERIZACION\SECCION DE HIDROGENACION.pol

V	FnC6	FBZ	FH2	T
0	3.386E+04	3758.85	4.503E+04	400
0.5700143	3.736E+04	255.25962	3.102E+04	514.24359
1.0264329	3.736E+04	255.25962	3.102E+04	514.24359
1.5962767	3.736E+04	255.25962	3.102E+04	514.24359
2.0523365	3.736E+04	255.25962	3.102E+04	514.24359
2.5089613	3.736E+04	255.25962	3.102E+04	514.24359
3.0781478	3.736E+04	255.25963	3.102E+04	514.24359
3.5353652	3.736E+04	255.25953	3.102E+04	514.24359
4.1040767	3.736E+04	255.25962	3.102E+04	514.24359
4.5610678	3.736E+04	255.25962	3.102E+04	514.24359
5.0164341	3.736E+04	255.25962	3.102E+04	514.24359
5.5869339	3.736E+04	255.25962	3.102E+04	514.24359
6.0433385	3.736E+04	255.25962	3.102E+04	514.24359
6.6123253	3.736E+04	255.25962	3.102E+04	514.24359
7.0692698	3.736E+04	255.25962	3.102E+04	514.24359
7.5241679	3.736E+04	255.25965	3.102E+04	514.24359
8.0950805	3.736E+04	255.25962	3.102E+04	514.24359
8.5510527	3.736E+04	255.25962	3.102E+04	514.24359
9.0072341	3.736E+04	255.25962	3.102E+04	514.24359
9.5794616	3.736E+04	255.25969	3.102E+04	514.24359

10.033991	3.736E+04	255.25963	3.102E+04	514.24359
10.602631	3.736E+04	255.25962	3.102E+04	514.24359
11.060198	3.736E+04	255.25973	3.102E+04	514.24359
11.4	3.736E+04	255.25959	3.102E+04	514.24359

ANEXO F-3

REACTOR DE ISOMERIZACIÓN

PARÁMETROS Y CONSTANTES CINÉTICAS PARA DESARROLLAR LAS ECUACIONES DE REACCIÓN

Tabla 13: Datos de los parámetros a la Temperatura de referencia

CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCION (h^{-1}) a 298 K					
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
k_{20}	31.7	k_{30}	12	k_{40}	2.7
k_{50}	58000	k_{60}	58	k_{70}	8.6
k_{80}	0.51	k_{90}	0.39	k_{100}	1.59
CONSTANTES DE EQUILIBRIO a 298 K					
K_{20}	13.51	K_{30}	7.09	K_{40}	2.22
K_{50}	0.31	K_{60}	0.69	K_{70}	9.32
ENERGIAS DE ACTIVACION (J/mol) a 298 K					
E_{A20}	50025	E_{A30}	49775	E_{A40}	49100
E_{A50}	47325	E_{A60}	48875	E_{A70}	49950
E_{A80}	59235	E_{A90}	59910	E_{A100}	56410
ENTALPIAS DE REACCION (J/mol) a 298 K					
ΔH_{20}	-8100	ΔH_{30}	-7100	ΔH_{40}	-4400
ΔH_{50}	2700	ΔH_{60}	-3500	ΔH_{70}	-7800
ΔH_{80}	-44940	ΔH_{90}	-47640	ΔH_{100}	-33640

Tabla 14.1: Datos de los parámetros a la Temperatura de entrada

CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCION (h^{-1}) a 400 K					
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
k_2	5459.20	k_3	2014.09	k_4	422.75
k_5	7.57E+06	k_6	8873.47	k_7	1469.66
k_8	226.63	k_9	185.77	k_{10}	528.29
CONSTANTES DE EQUILIBRIO a 400 K					
K_2	5.87	K_3	3.41	K_4	1.41
K_5	0.41	K_6	0.48	K_7	4.18

Tabla 14.2: Datos de los parámetros a la Temperatura de entrada

ENTALPIAS DE REACCION (J/mol) a 400 K					
ΔH_2	-8183	ΔH_3	-6930	ΔH_4	-4409
ΔH_5	2521	ΔH_6	-3843	ΔH_7	-7627
ΔH_8	-47289	ΔH_9	-49810	ΔH_{10}	-36328
CAPACIDADES CALORÍFICAS K (J/mol K) a 400					
Cp_{nc5}	153.4	Cp_{iC5}	153.1	Cp_{nc6}	182.6
Cp_{2MTP}	184.8	Cp_{3MTP}	182.5	Cp_{22DMB}	183.8
Cp_{23DMB}	181.7	Cp_{H2}	29.1	Cp_{C5^-}	104.8

Tabla 15: Datos de los parámetros a la Temperatura de salida

CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCION (h⁻¹) a 438 K					
k_2	20035.08	k_3	7343.72	k_4	1514.63
k_5	2.59E+07	k_6	31606.41	k_7	5383.09
k_8	1056.67	k_9	881.50	k_{10}	2288.78
CONSTANTES DE EQUILIBRIO a 438 K					
K_2	4.75	K_3	2.84	K_4	1.26
K_5	0.44	K_6	0.44	K_7	3.41

ANEXO F-4

REACTOR DE ISOMERIZACION

PERFIL DE FLUJO Y TEMPERATURA

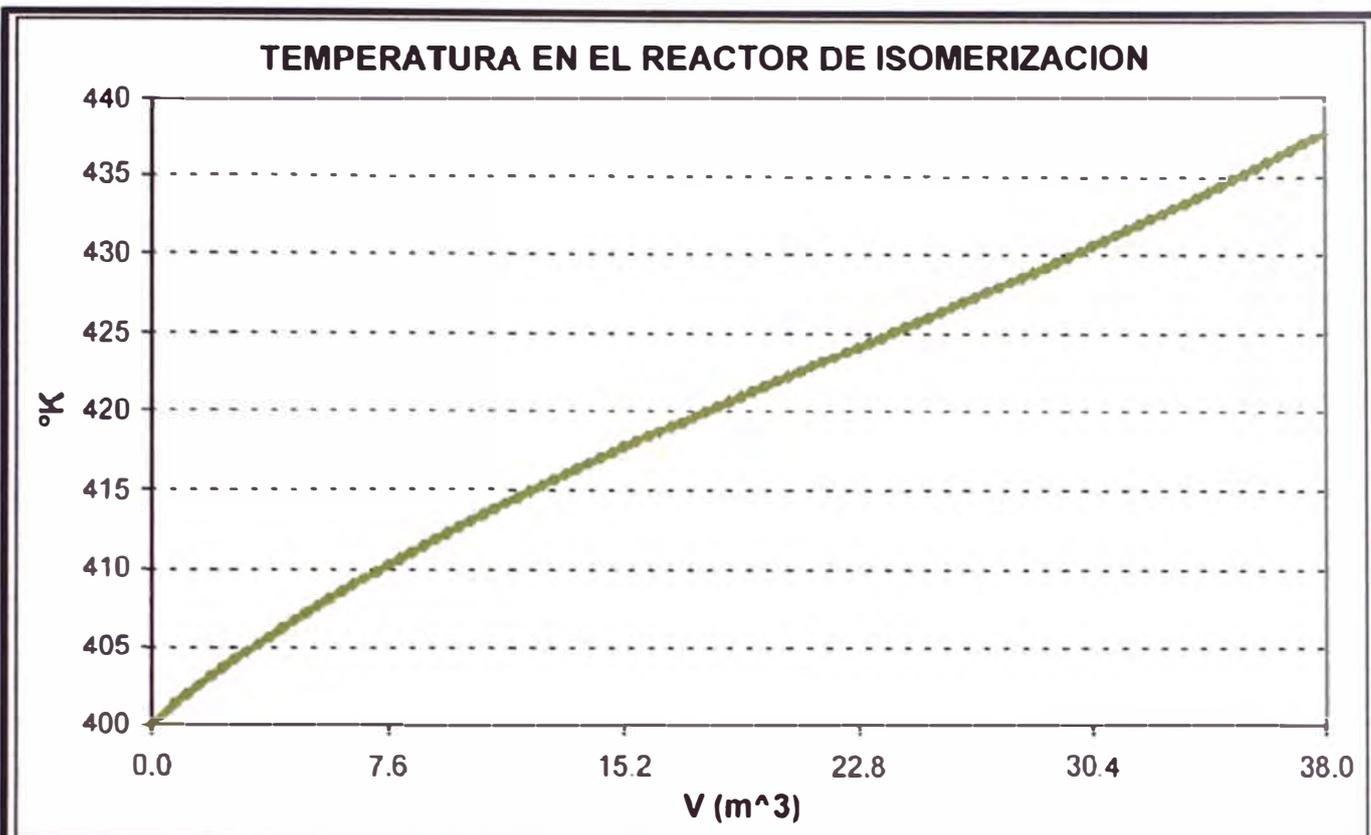


Figura 23. Perfil de Temperatura en el Reactor de Isomerización.

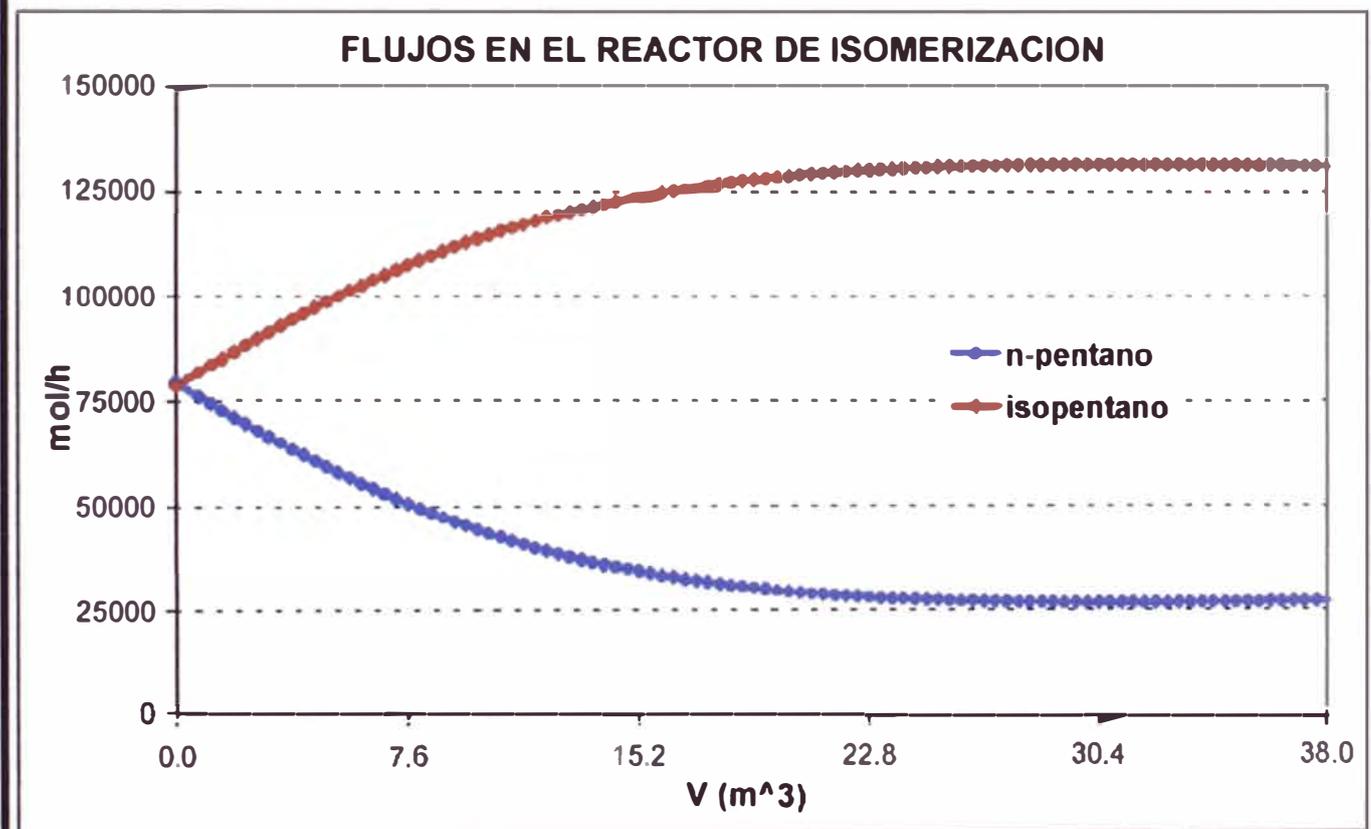


Figura 24-A. Perfil de Flujos en el Reactor de Isomerización.

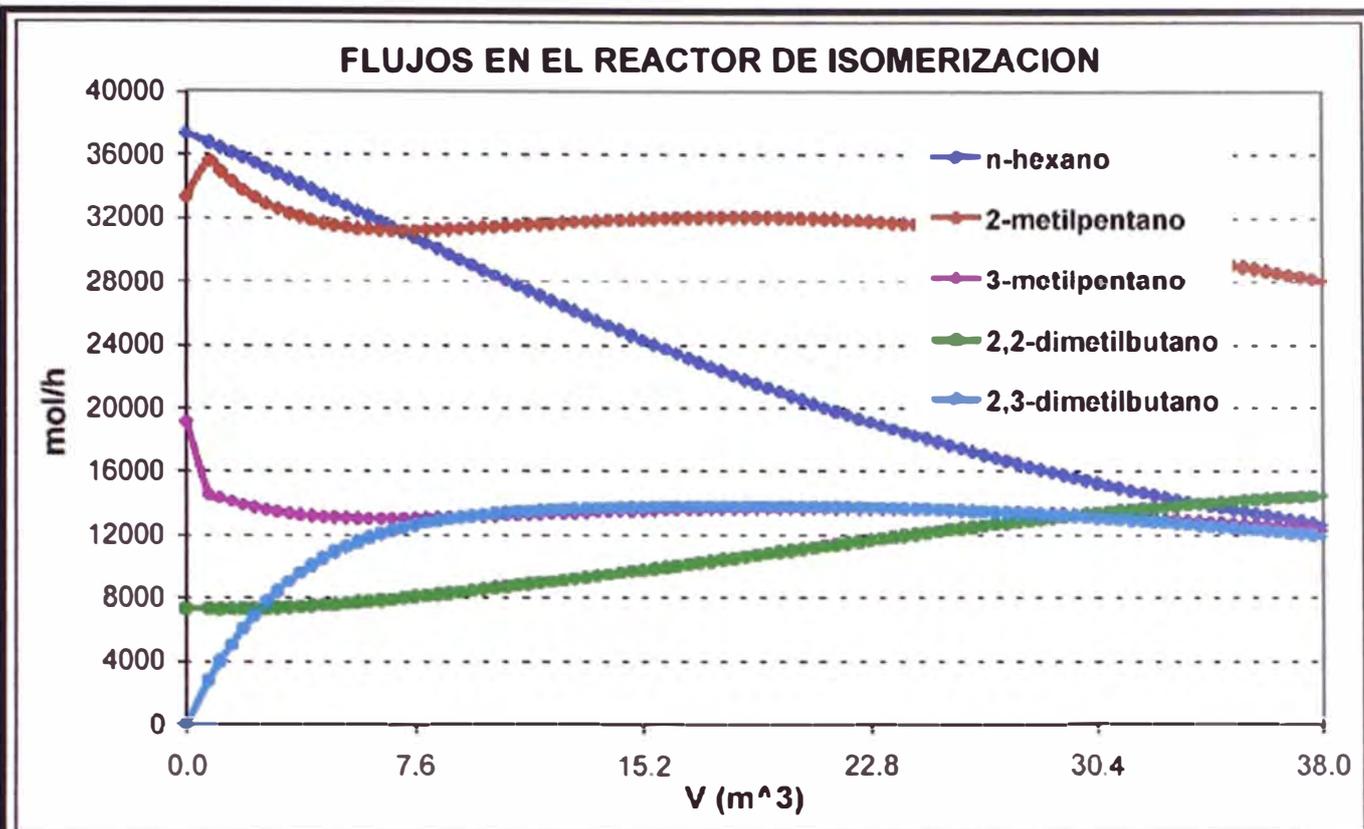


Figura 24-B. Perfil de Flujos en el Reactor de Isomerización.

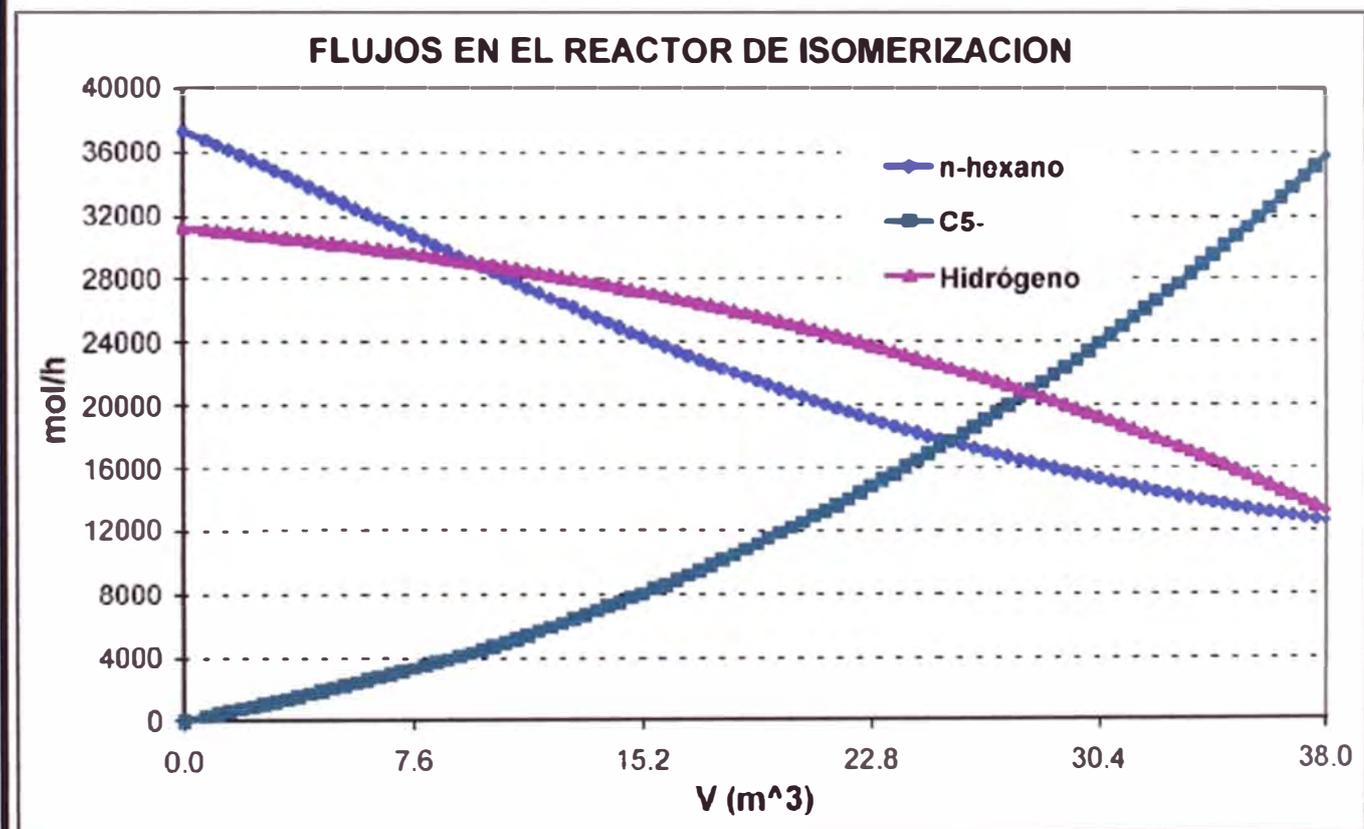


Figura 24-C. Perfil de Flujos en el Reactor de Isomerización.

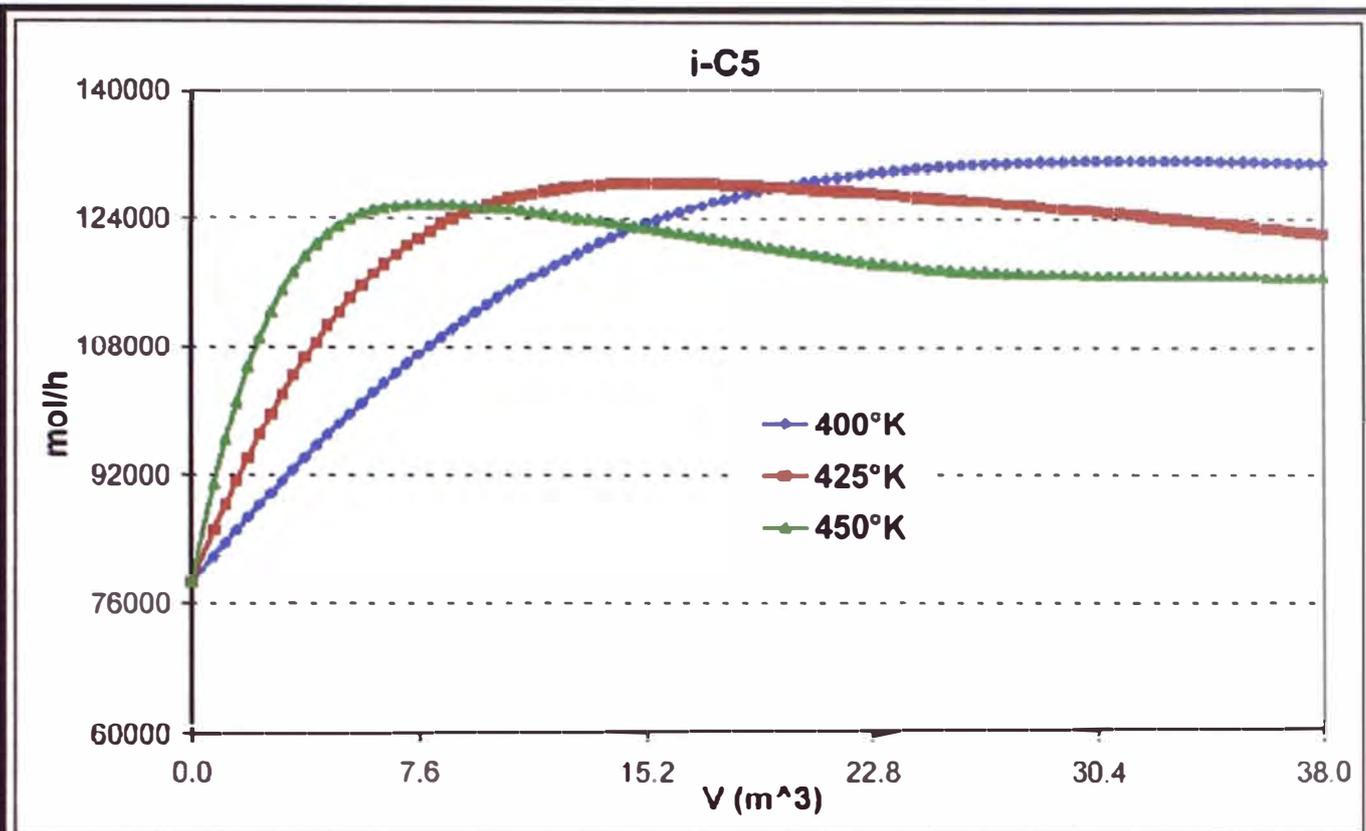


Figura 25-A. Flujo molar para el iC₅ en función de la Temperatura.

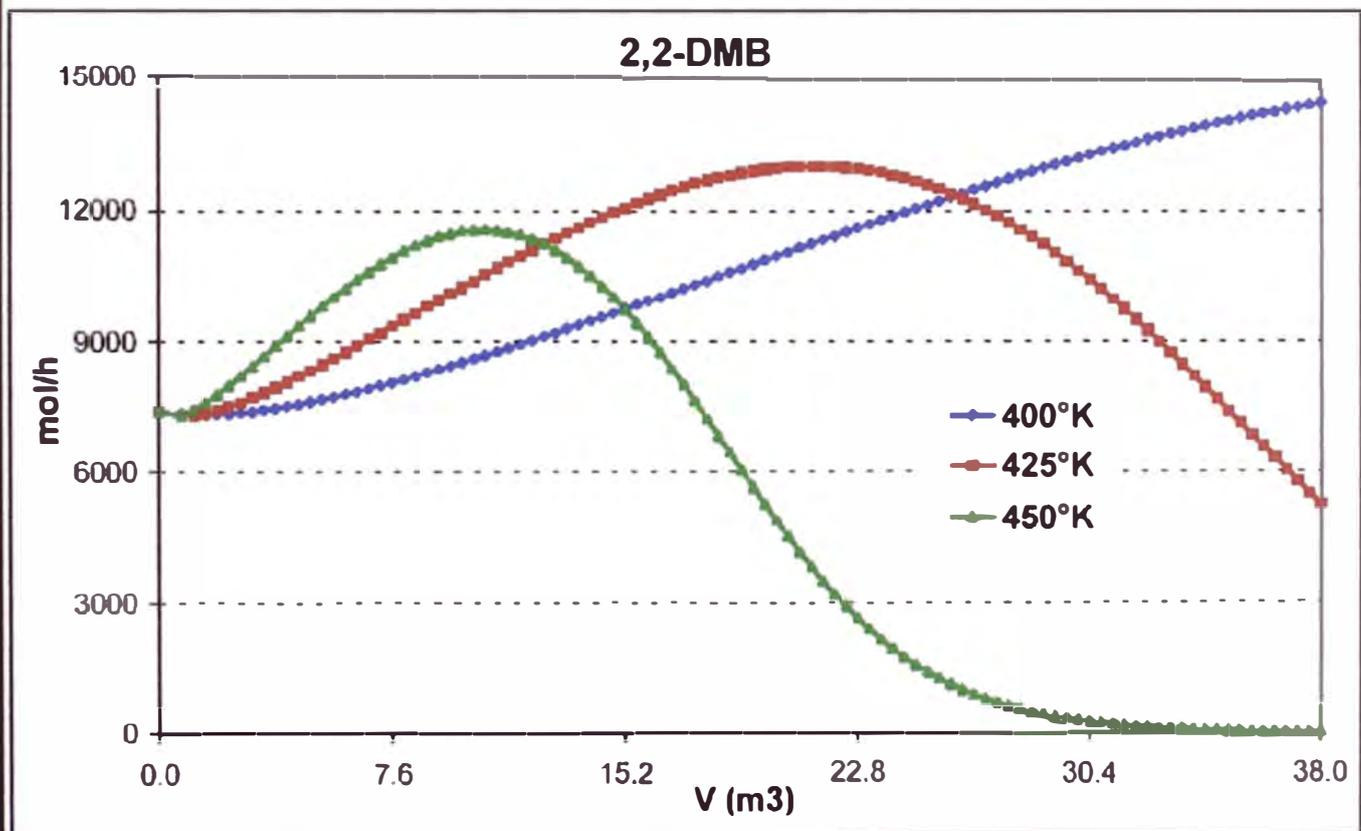


Figura 25-B. Flujo molar para el 2,2-DMB en función de la Temperatura.

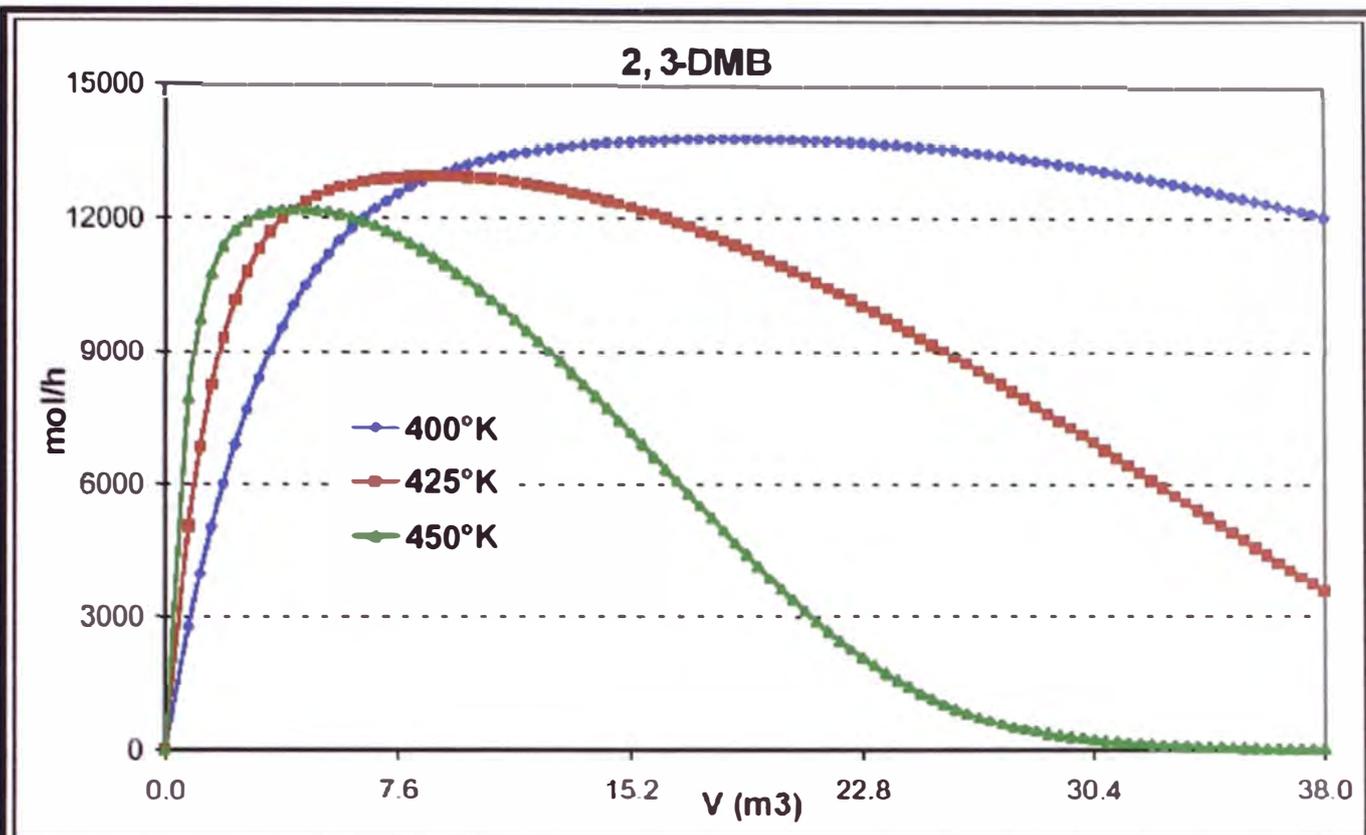


Figura 25-C. Flujo molar para el 2,3-DMB en función de la Temperatura.

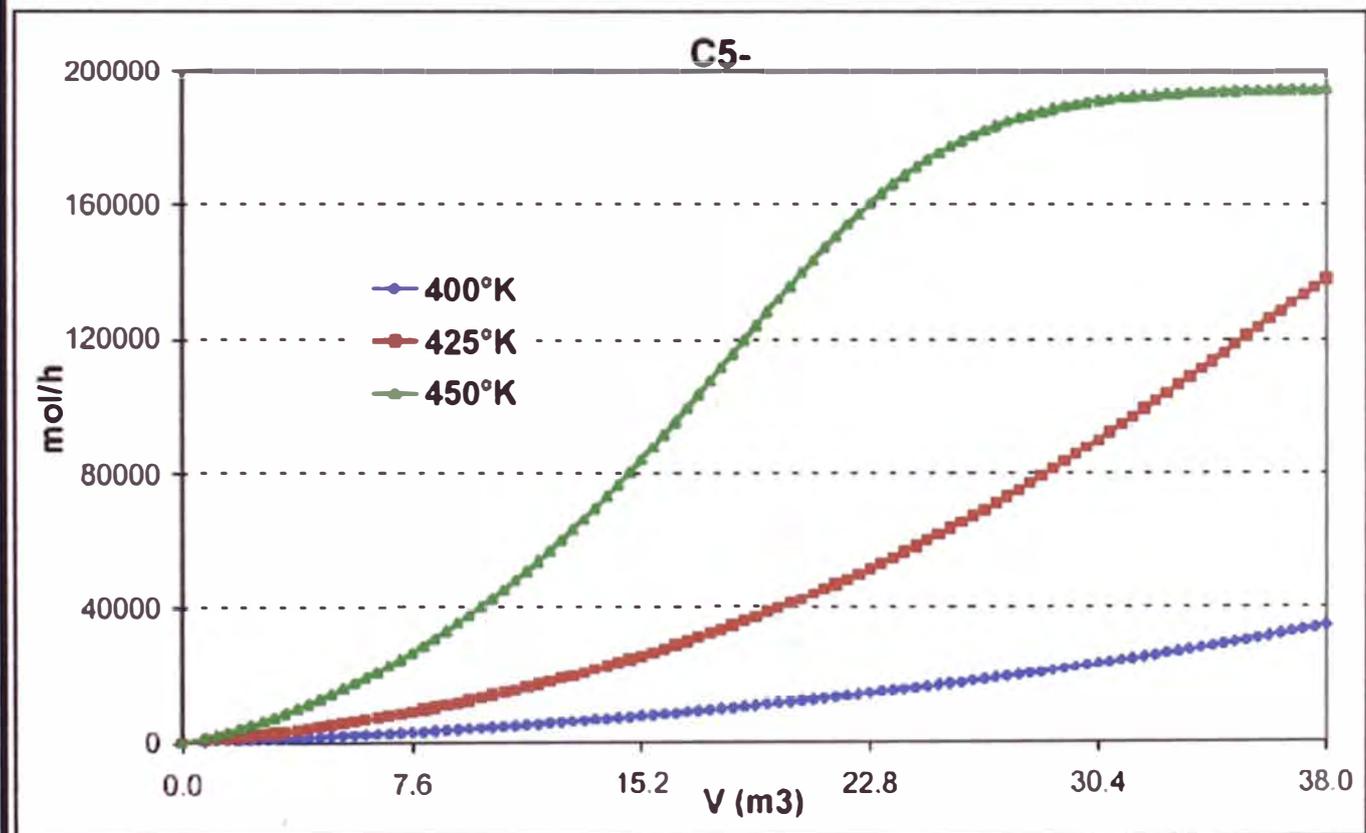


Figura 25-D. Flujo molar para el C₅⁻ en función de la Temperatura.

ANEXO F-5

REACTOR DE ISOMERIZACION

**METODO NUMERICO PARA RESOLVER EL
SISTEMA REACCIONANTE MEDIANTE EL
SOFTWARE POLYMATH v.5.0**

RESULTADOS FINALES

POLYMATH Results

No Title 11-27-2002, Rev5.1.225

Calculated values of the DEQ variables

<u>Variable</u>	<u>initial value</u>	<u>minimal value</u>	<u>maximal value</u>	<u>final value</u>
V	0	0	38.01	38.01
FnC5	7.942E+04	2.669E+04	7.942E+04	2.711E+04
FiC5	7.86E+04	7.86E+04	1.313E+05	1.309E+05
FnC6	3.736E+04	1.259E+04	3.736E+04	1.259E+04
F2MTP	3.339E+04	2.799E+04	3.56E+04	2.799E+04
F3MTP	1.916E+04	1.229E+04	1.916E+04	1.229E+04
F23DMB	0.01	0.01	1.38E+04	1.193E+04
F22DMB	7376.95	7328.3975	1.451E+04	1.451E+04
FH2	3.118E+04	1.32E+04	3.118E+04	1.32E+04
FnC2	0.001	0.001	1.798E+04	1.798E+04
FiC4	0.001	0.001	1.798E+04	1.798E+04
T	400	400	437.95155	437.95155
To	298	298	298	298
K2	5.869392	4.7525672	5.869392	4.7525672
K3	3.4141535	2.8374933	3.4141535	2.8374933
K4	1.411488	1.258589	1.411488	1.258589
K5	0.4093069	0.4093069	0.4391411	0.4391411
K6	0.4812851	0.4393334	0.4812851	0.4393334
K7	4.1760279	3.4079526	4.1760279	3.4079526
k8	226.63025	226.63025	1060.8635	1060.8635
Cto	2.26	2.26	2.26	2.26
Ft	2.865E+05	2.865E+05	2.865E+05	2.865E+05
k9	185.77367	185.77367	885.0433	885.0433
k2	5459.1974	5459.1974	2.01E+04	2.01E+04
k3	2014.0768	2014.0768	7368.2127	7368.2127
k4	422.75299	422.75299	1519.6168	1519.6168
k5	7.565E+06	7.565E+06	2.596E+07	2.596E+07
k6	8873.473	8873.473	3.171E+04	3.171E+04
k7	1469.6555	1469.6555	5401.0986	5401.0986
r8	59.697041	59.697041	234.2679	234.2679
r9	28.077223	22.845302	85.827213	85.827213
k10	528.28714	528.28714	2297.4291	2297.4291
r2	2843.5505	-67.998549	2843.5505	-67.998549
r3	438.20359	158.22217	488.59256	158.22217
r4	79.328381	33.808128	102.54791	33.808128
r5	-8.007E+05	-8.007E+05	-9.9257857	-41.679922
r6	2337.3744	212.02024	2337.3744	212.02024
r10	30.743581	30.743581	262.93097	262.93097
r7	-20.480197	-20.480197	326.75275	326.75275
CpiC4	124.8	124.8	124.8	124.8
CpnC5	153.4	153.4	153.4	153.4
CpiC5	153.1	153.1	153.1	153.1

CpnC6	182.6	182.6	182.6	182.6
Cp2MTP	184.8	184.8	184.8	184.8
Cp3MTP	182.5	182.5	182.5	182.5
Cp23DMB	181.7	181.7	181.7	181.7
Cp22DMB	183.8	183.8	183.8	183.8
CpH2	29.1	29.1	29.1	29.1
CpnC2	66.1	66.1	66.1	66.1
sumFCp	4.209E+07	4.208E+07	4.219E+07	4.219E+07
sumdHri	2.059E+09	2.272E+07	2.059E+09	2.901E+07
S	1.53	1.53	1.53	1.53

ODE Report (RKF45)

Differential equations as entered by the user

- [1] $d(\text{FnC5})/d(V) = S*(-r2)$
- [2] $d(\text{FiC5})/d(V) = S*(r2)$
- [3] $d(\text{FnC6})/d(V) = S*(-r3-r4)$
- [4] $d(\text{F2MTP})/d(V) = S*(r3-r5-r6-r8)$
- [5] $d(\text{F3MTP})/d(V) = S*(r4+r5-r9)$
- [6] $d(\text{F23DMB})/d(V) = S*(r6-r7)$
- [7] $d(\text{F22DMB})/d(V) = S*(r7-r10)$
- [8] $d(\text{FH2})/d(V) = S*(-r8-r9-r10)$
- [9] $d(\text{FnC2})/d(V) = S*(r8+r9+r10)$
- [10] $d(\text{FiC4})/d(V) = S*(r8+r9+r10)$
- [11] $d(T)/d(V) = S*(\text{sumdHri})/(\text{sumFCp})$

Explicit equations as entered by the user

- [1] $T_0 = 298$
- [2] $K_2 = 13.51 * \exp(-8100/8.314 * (1/T_0 - 1/T))$
- [3] $K_3 = 7.09 * \exp(-7100/8.314 * (1/T_0 - 1/T))$
- [4] $K_4 = 2.22 * \exp(-4400/8.314 * (1/T_0 - 1/T))$
- [5] $K_5 = 0.31 * \exp(2700/8.314 * (1/T_0 - 1/T))$
- [6] $K_6 = 0.69 * \exp(-3500/8.314 * (1/T_0 - 1/T))$
- [7] $K_7 = 9.32 * \exp(-7800/8.314 * (1/T_0 - 1/T))$
- [8] $k_8 = 0.51 * \exp(59235/8.314 * (1/T_0 - 1/T))$
- [9] $C_{t0} = 2.260$
- [10] $F_t = \text{FnC5} + \text{FiC5} + \text{FnC6} + \text{F2MTP} + \text{F3MTP} + \text{F23DMB} + \text{F22DMB} + \text{FH2} + \text{FnC2} + \text{FiC4}$
- [11] $k_9 = 0.39 * \exp(59910/8.314 * (1/T_0 - 1/T))$
- [12] $k_2 = 31.7 * \exp(50025/8.314 * (1/T_0 - 1/T))$
- [13] $k_3 = 12 * \exp(49775/8.314 * (1/T_0 - 1/T))$
- [14] $k_4 = 2.7 * \exp(49100/8.314 * (1/T_0 - 1/T))$
- [15] $k_5 = 58000 * \exp(47325/8.314 * (1/T_0 - 1/T))$
- [16] $k_6 = 58 * \exp(48875/8.314 * (1/T_0 - 1/T))$
- [17] $k_7 = 8.6 * \exp(49950/8.314 * (1/T_0 - 1/T))$
- [18] $r_8 = k_8 * (C_{t0}/F_t) * (\text{F2MTP})$
- [19] $r_9 = k_9 * (C_{t0}/F_t) * (\text{F3MTP})$
- [20] $k_{10} = 1.59 * \exp(56410/8.314 * (1/T_0 - 1/T))$
- [21] $r_2 = k_2 * (C_{t0}/F_t) * (\text{FnC5} - \text{FiC5}/K_2)$
- [22] $r_3 = k_3 * (C_{t0}/F_t) * (\text{FnC6} - \text{F2MTP}/K_3)$
- [23] $r_4 = k_4 * (C_{t0}/F_t) * (\text{FnC6} - \text{F3MTP}/K_4)$
- [24] $r_5 = k_5 * (C_{t0}/F_t) * (\text{F2MTP} - \text{F3MTP}/K_5)$
- [25] $r_6 = k_6 * (C_{t0}/F_t) * (\text{F2MTP} - \text{F23DMB}/K_6)$
- [26] $r_{10} = k_{10} * (C_{t0}/F_t) * (\text{F22DMB})$
- [27] $r_7 = k_7 * (C_{t0}/F_t) * (\text{F23DMB} - \text{F22DMB}/K_7)$
- [28] $C_{p1C4} = 124.8$
- [29] $C_{p1C5} = 153.4$

```

[30] CpiC5 = 153.1
[31] CpnC6 = 182.6
[32] Cp2MTP = 184.8
[33] Cp3MTP = 182.5
[34] Cp23DMB = 181.7
[35] Cp22DMB = 183.8
[36] CpH2 = 29.1
[37] CpnC2 = 66.1
[38] sumFCp = (FnC5*CpnC5+FiC5*CpiC5+FnC6*CpnC6+F2MTP*Cp2MTP+
F3MTP*Cp3MTP+F23DMB*Cp23DMB+F22DMB*Cp22DMB+FH2*CpH2+FnC2*CpnC2
+FiC4*CpiC4)
[39] sumdHri = 8183*r2+6930*r3+4409*r4+(-2521)*r5 +3843*r6+7627*r7+
47289*r8+49810*r9+36328*r10
[40] S = 1.53

```

Independent variable

```

variable name : V
initial value : 0
final value   : 38.01

```

Precision

```

Step size guess. h = 0.00001
Truncation error tolerance. eps = 0.000001

```

General

```

number of differential equations: 11
number of explicit equations     : 40
Elapsed time                     : 47.4537 sec
Data file: D:\ISOMERIZACION\SECCION DE ISOMERIZACION.pol

```

V	FnC5	FiC5	FnC6	F2MTP	F3MTP	F23DMB	F22DMB	FC5 ⁻	T
0	7.942E+04	7.86E+04	3.736E+04	3.339E+04	1.916E+04	0.01	7376.95	0.002	400
1.1454	7.446E+04	8.356E+04	3.644E+04	3.492E+04	1.436E+04	4027.3507	7328.3975	428.09832	402.00025
2.2828	6.97E+04	8.832E+04	3.548E+04	3.332E+04	1.374E+04	6962.6768	7353.7185	869.31923	403.64425
3.0492	6.661E+04	9.141E+04	3.481E+04	3.257E+04	1.346E+04	8459.4565	7404.9809	1177.1111	404.69641
5.3286	5.807E+04	9.995E+04	3.278E+04	3.141E+04	1.305E+04	1.128E+04	7679.8326	2159.4609	407.60267
6.0870	5.547E+04	1.026E+05	3.209E+04	3.127E+04	1.302E+04	1.184E+04	7801.884	2512.1349	408.50632
7.2228	5.182E+04	1.062E+05	3.107E+04	3.12E+04	1.302E+04	1.246E+04	8005.284	3067.8767	409.80969
8.3700	4.843E+04	1.096E+05	3.003E+04	3.124E+04	1.307E+04	1.288E+04	8230.6193	3665.1074	411.07142
9.1283	4.637E+04	1.117E+05	2.936E+04	3.13E+04	1.311E+04	1.308E+04	8388.3009	4080.8407	411.87818
10.264	4.351E+04	1.145E+05	2.836E+04	3.142E+04	1.319E+04	1.331E+04	8635.0554	4736.4965	413.05024
11.029	4.176E+04	1.163E+05	2.769E+04	3.151E+04	1.325E+04	1.342E+04	8806.9012	5200.2595	413.81561
12.164	3.94E+04	1.186E+05	2.673E+04	3.164E+04	1.334E+04	1.355E+04	9069.024	5923.286	414.92043
13.310	3.728E+04	1.207E+05	2.577E+04	3.176E+04	1.341E+04	1.364E+04	9340.5005	6696.0095	416.00107
15.205	3.435E+04	1.237E+05	2.426E+04	3.192E+04	1.352E+04	1.374E+04	9801.0279	8072.4235	417.72394
16.346	3.29E+04	1.251E+05	2.339E+04	3.198E+04	1.357E+04	1.378E+04	1.008E+04	8960.4665	418.72729
17.105	3.205E+04	1.26E+05	2.282E+04	3.201E+04	1.36E+04	1.379E+04	1.027E+04	9577.6425	419.38437
18.250	3.093E+04	1.271E+05	2.2E+04	3.202E+04	1.363E+04	1.38E+04	1.056E+04	1.055E+04	420.36024
19.008	3.029E+04	1.277E+05	2.147E+04	3.201E+04	1.365E+04	1.38E+04	1.075E+04	1.122E+04	420.999
20.150	2.946E+04	1.286E+05	2.071E+04	3.198E+04	1.365E+04	1.378E+04	1.103E+04	1.226E+04	421.95226
21.287	2.877E+04	1.292E+05	1.998E+04	3.192E+04	1.365E+04	1.375E+04	1.131E+04	1.335E+04	422.89488
22.050	2.839E+04	1.296E+05	1.951E+04	3.186E+04	1.364E+04	1.373E+04	1.15E+04	1.411E+04	423.52466
23.188	2.791E+04	1.301E+05	1.883E+04	3.174E+04	1.362E+04	1.367E+04	1.178E+04	1.529E+04	424.46441
25.088	2.732E+04	1.307E+05	1.777E+04	3.15E+04	1.355E+04	1.356E+04	1.223E+04	1.737E+04	426.04076
26.228	2.708E+04	1.309E+05	1.718E+04	3.131E+04	1.349E+04	1.347E+04	1.249E+04	1.869E+04	426.99558
27.369	2.691E+04	1.311E+05	1.662E+04	3.11E+04	1.342E+04	1.337E+04	1.274E+04	2.007E+04	427.96259
28.127	2.682E+04	1.312E+05	1.626E+04	3.094E+04	1.337E+04	1.33E+04	1.29E+04	2.102E+04	428.61265
29.270	2.674E+04	1.313E+05	1.574E+04	3.069E+04	1.328E+04	1.318E+04	1.314E+04	2.249E+04	429.60501
30.028	2.671E+04	1.313E+05	1.541E+04	3.051E+04	1.322E+04	1.31E+04	1.329E+04	2.351E+04	430.27332
31.168	2.669E+04	1.313E+05	1.494E+04	3.021E+04	1.312E+04	1.296E+04	1.351E+04	2.508E+04	431.29467
32.309	2.671E+04	1.313E+05	1.45E+04	2.989E+04	1.3E+04	1.281E+04	1.372E+04	2.672E+04	432.33786
33.071	2.674E+04	1.313E+05	1.421E+04	2.967E+04	1.292E+04	1.271E+04	1.385E+04	2.785E+04	433.04793
35.350	2.687E+04	1.311E+05	1.342E+04	2.894E+04	1.265E+04	1.237E+04	1.419E+04	3.142E+04	435.24197
36.111	2.693E+04	1.311E+05	1.317E+04	2.868E+04	1.255E+04	1.225E+04	1.429E+04	3.268E+04	435.99992
37.249	2.704E+04	1.31E+05	1.281E+04	2.828E+04	1.24E+04	1.206E+04	1.443E+04	3.462E+04	437.1594
38.010	2.711E+04	1.309E+05	1.259E+04	2.799E+04	1.229E+04	1.193E+04	1.451E+04	3.596E+04	437.95155

ANEXO G

SIMULACIÓN DEL REACTOR DE ISOMERIZACION MEDIANTE EL SIMULADOR 1

ANEXO G-1

REACTOR DE ISOMERIZACION

ESQUEMA Y DATOS PARA LAS 15 REACCIONES USADAS EN EL SIMULADOR 1

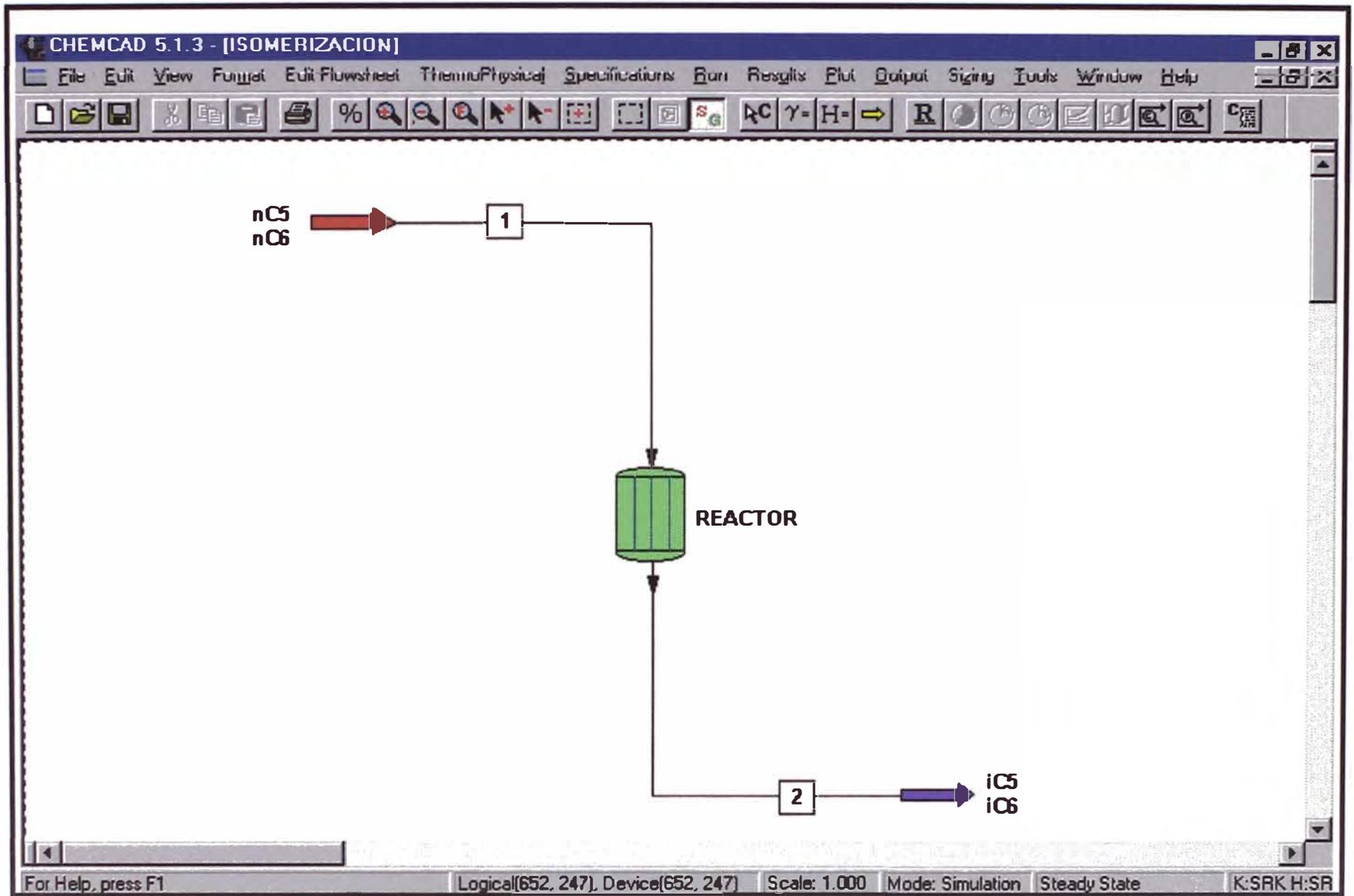


Figura 26. Esquema del reactor en el Simulador 1

Tabla 18: Datos para las 15 reacciones usadas en el Simulador 1

N°	Reacción	$A_i(h^{-1})$	$E_i(cal/mol)$	N_{ij}	ak_j
1	$nC_5 \rightarrow iC_5$	31.7	11948	-1 / +1	1
2	$iC_5 \rightarrow nC_5$	8.8	10014	-1 / +1	1
3	$nC_6 \rightarrow 2MTP$	12	11889	-1 / +1	1
4	$2MTP \rightarrow nC_6$	1.5	10193	-1 / +1	1
5	$nC_6 \rightarrow 3MTP$	2.7	11727	-1 / +1	1
6	$3MTP \rightarrow nC_6$	1.3	10676	-1 / +1	1
7	$2MTP \rightarrow 3MTP$	58000	11303	-1 / +1	1
8	$3MTP \rightarrow 2MTP$	116000	11948	-1 / +1	1
9	$2MTP \rightarrow 2,3DMB$	58	11674	-1 / +1	1
10	$2,3DMB \rightarrow 2MTP$	200	10838	-1 / +1	1
11	$2,3DMB \rightarrow 2,2DMB$	8.6	11930	-1 / +1	1
12	$2,2DMB \rightarrow 2,3DMB$	1.5	10067	-1 / +1	1
13	$2MTP + H_2 \rightarrow 2C_5^-$	0.5	14148	-1, -1 / +2	1, 1
14	$3MTP + H_2 \rightarrow 2C_5^-$	0.4	14309	-1, -1 / +2	1, 1
15	$2,2DMB + H_2 \rightarrow 2C_5^-$	1.6	13473	-1, -1 / +2	1, 1

De la Tabla 18, N_j significa lo siguiente: los valores negativos corresponden a reactantes y los positivos a los productos. Los otros valores que se requieren en la ecuación (42) fueron considerados iguales a cero (0), tal como lo menciona el Simulador 1.

ANEXO G-2

REACTOR DE ISOMERIZACION

PERFIL DE FLUJO Y TEMPERATURA

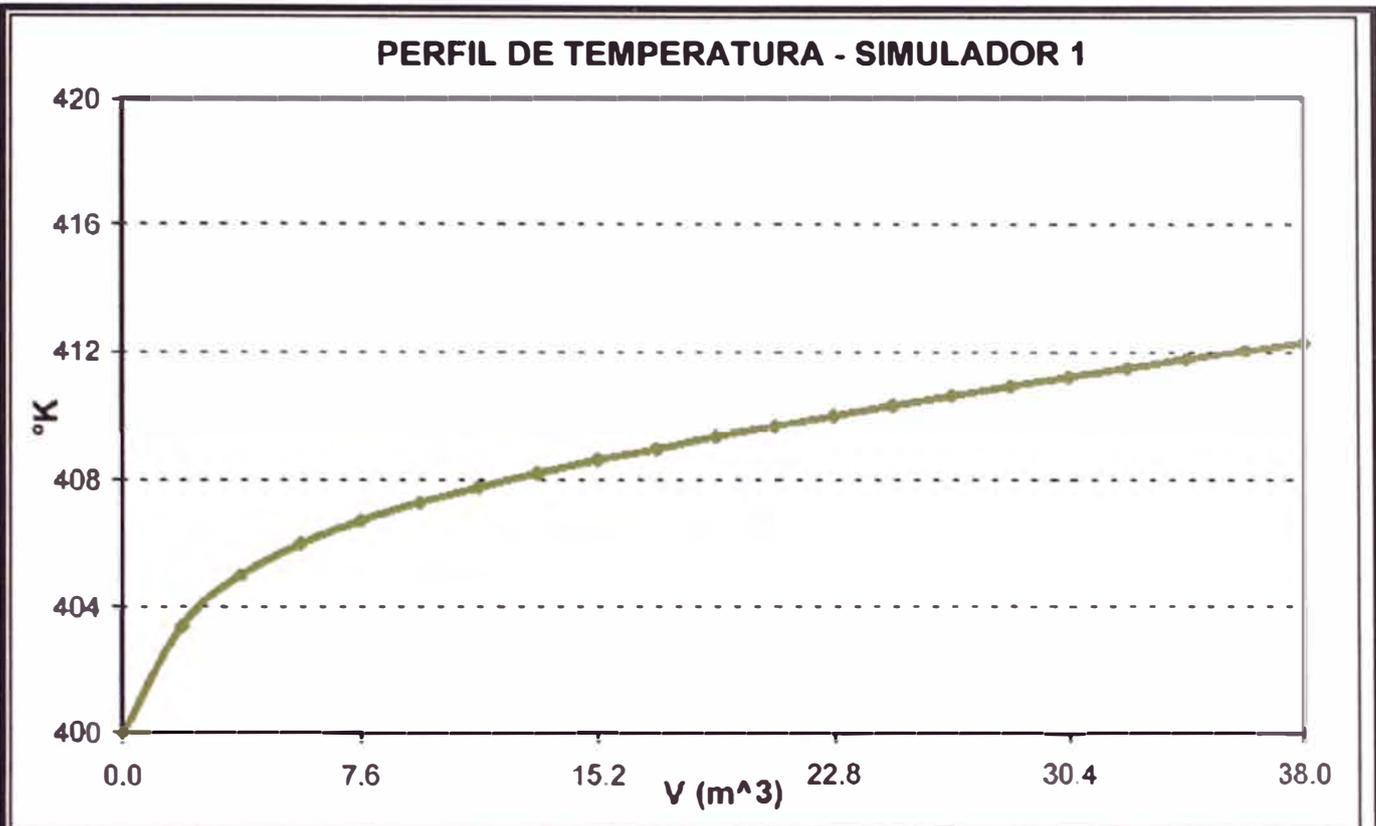


Figura 27. Perfil de Temperatura en el Reactor de Isomerización del Simulador 1.

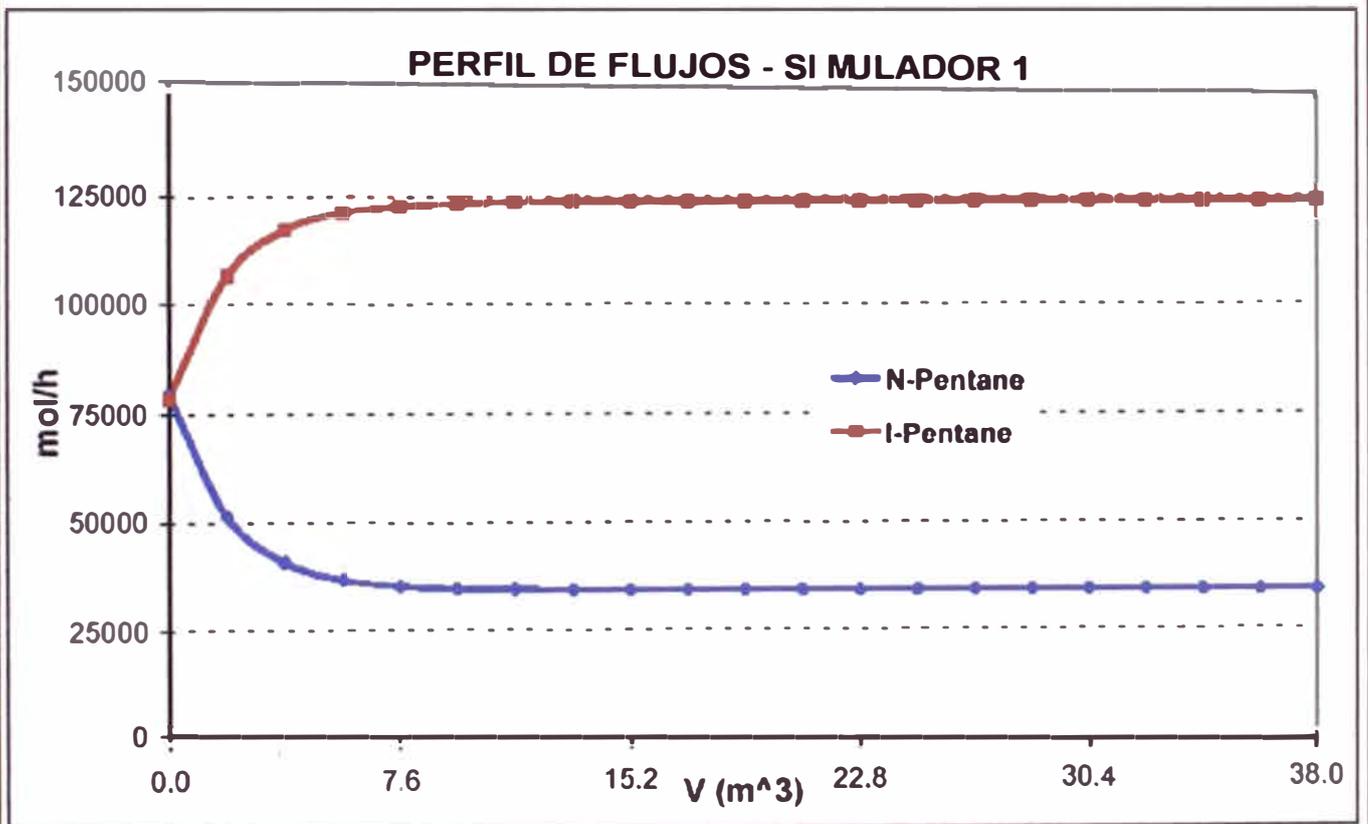


Figura 28-A. Perfil de Flujos en el Reactor de Isomerización del Simulador 1.

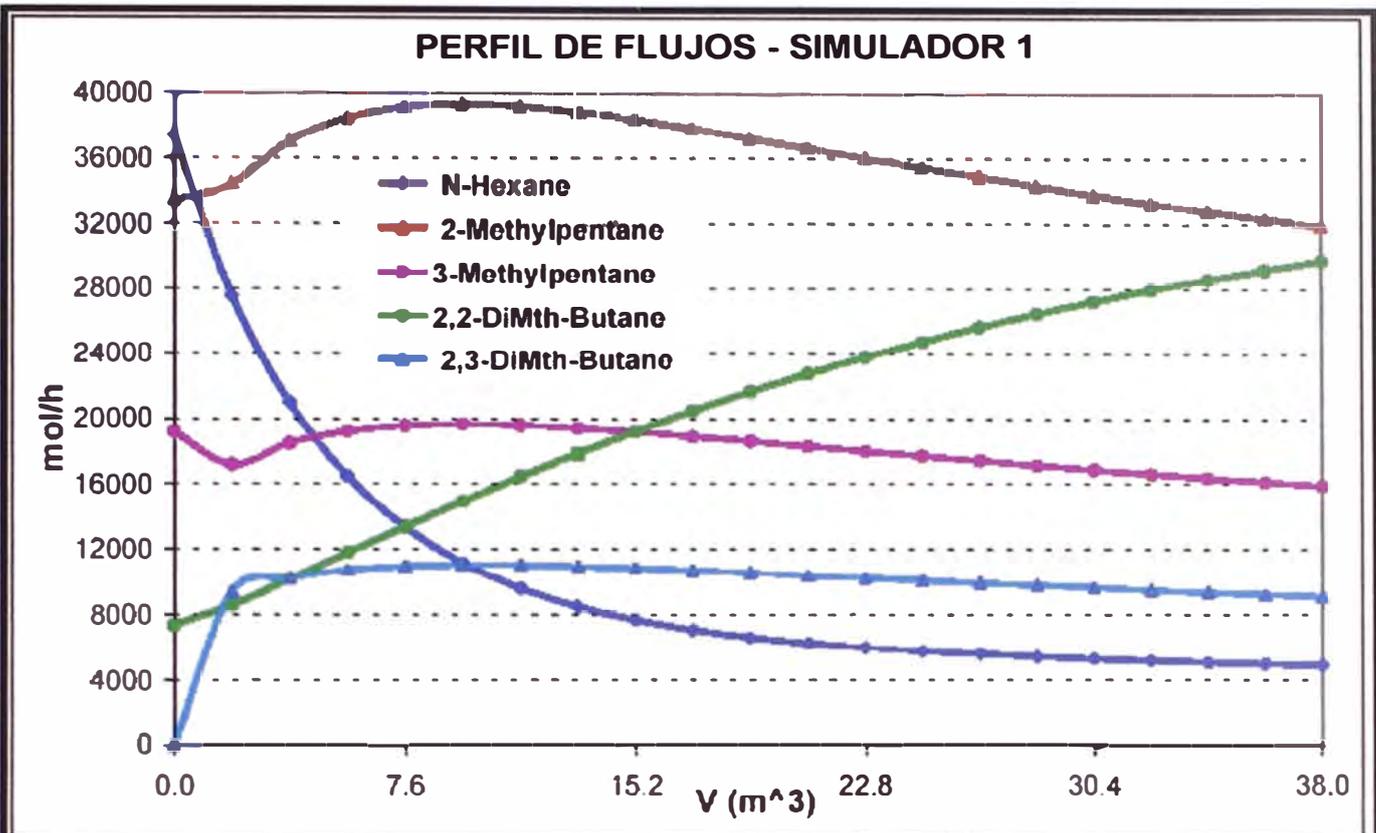


Figura 28-B. Perfil de Flujos en el Reactor de Isomerización del Simulador 1.

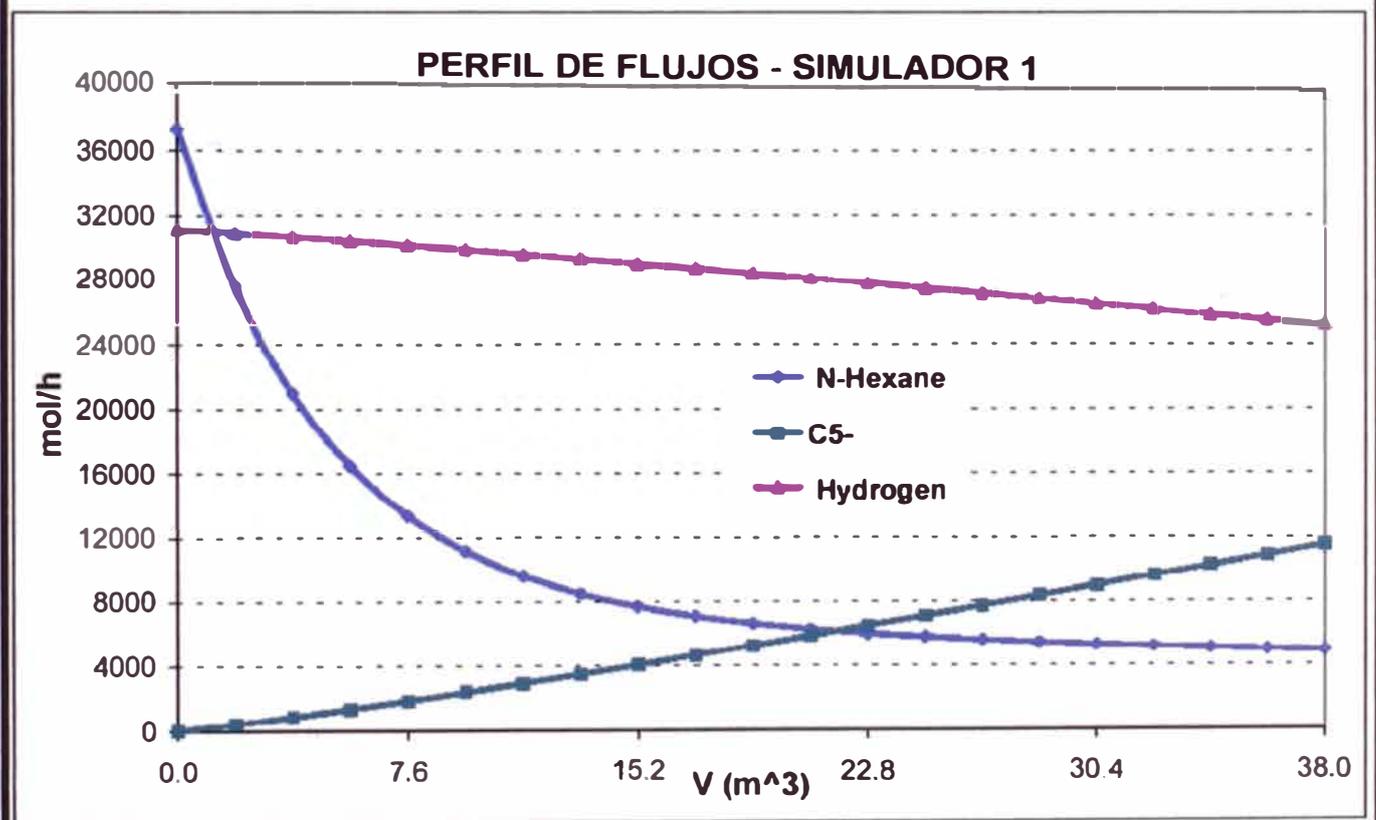


Figura 28-C. Perfil de flujos en el Reactor de Isomerización del simulador 1.

ANEXO G-3

REACTOR DE ISOMERIZACION

RESULTADOS OBTENIDOS POR EL SIMULADOR 1

RESULTADOS FINALES

Todas las entradas y todos los resultados de simulación de un modelo estacionario vienen condensados en el archivo denominado *Report Summary*, generado por Chemcad. En el *Report Summary* incluido a continuación, los resultados de la búsqueda de la opción termodinámica y del estudio de sensibilidades no son incluidos. Solamente son incluidos las entradas al modelo y los resultados de simulación del modelo finalmente obtenido tras el ajuste. Los datos de las corrientes 1 y 2 son mostrados en la Figura 26.

REPORT SUMMARY

CHEMCAD 5.1.3

Job Name: ISOMERIZACION Date: 11/27/2002 Time: 19:19:29

COMPONENTS

	ID #	Name
1	8	N-Pentane
2	7	I-Pentane
3	10	N-Hexane
4	52	2-Methylpentane
5	53	3-Methylpentane
6	54	2,2-DiMth-Butane
7	55	2,3-DiMth-Butane
8	3	Ethane
9	5	I-Butane
10	1	Hydrogen

THERMODYNAMICS

K-value model : SRK
Enthalpy model : SRK
Liquid density : Library

Overall Mass Balance	kmol/h		kg/h	
	Input	Output	Input	Output
N-Pentane	79.418	34.137	5730.009	2462.990
I-Pentane	78.599	123.880	5670.918	8937.938
N-Hexane	37.360	4.896	3219.573	421.939
2-Methylpentane	33.390	31.908	2877.450	2749.770
3-Methylpentane	19.158	15.923	1650.979	1372.202
2,2-DiMth-Butane	7.376	29.721	635.642	2561.230
2,3-DiMth-Butane	0.001	9.110	0.086	785.053
Ethane	0.001	5.728	0.030	172.244
I-Butane	0.001	5.728	0.058	332.935
Hydrogen	31.180	25.453	62.853	51.308
Total	286.484	286.484	19847.599	19847.607

EQUIPMENT SUMMARIES

Kinetic Reactor Summary

Equip. No.	1
Name	REACTOR
Reactor type:	2
Reaction phase	2
Thermal mode:	2
Pressure In bar	30.0000
Pressure Drop bar	0.1000
Tout C	139.2552
Vol	38.0100
Conversion	0.5780
Key	1
No. of Reactions	15
Molar Flow Unit	1
Activ. E/H of Rxn Unit	6
Volume Unit	1
Overall Ht of Rxn (kcal/h)	-247273.00

Reaction Stoichiometrics and Parameters for unit no. 1

Reaction 1

Rate const =	3.17e+01	Act. E =	1.1948e+04	Hrxn =	0.00e+00
Comp	Stoich.	Exp.factor	Adsorb Fac.	Adsorb E	Adsorb Exp.
1	-1.00	1.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00
2	1.00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00

Reaction 2

Rate const =	8.80e+00	Act. E =	1.0014e+04	Hrxn =	0.00e+00
Comp	Stoich.	Exp.factor	Adsorb Fac.	Adsorb E	Adsorb Exp.
2	-1.00	1.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00
1	1.00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00

Reaction 3

Rate const =	1.20e+01	Act. E =	1.1889e+04	Hrxn =	0.00e+00
Comp	Stoich.	Exp.factor	Adsorb Fac.	Adsorb E	Adsorb Exp.
3	-1.00	1.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00
4	1.00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00

Reaction 4

Rate const =	1.50e+00	Act. E =	1.0193e+04	Hrxn =	0.00e+00
Comp	Stoich.	Exp.factor	Adsorb Fac.	Adsorb E	Adsorb Exp.
4	-1.00	1.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00
3	1.00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00

Reaction 5

Rate const =	2.70e+00	Act. E =	1.1727e+04	Hrxn =	0.00e+00
Comp	Stoich.	Exp.factor	Adsorb Fac.	Adsorb E	Adsorb Exp.
3	-1.00	1.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00
5	1.00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00

Reaction 6

Rate const =	1.30e+00	Act. E =	1.0676e+04	Hrxn =	0.00e+00
Comp	Stoich.	Exp.factor	Adsorb Fac.	Adsorb E	Adsorb Exp.

5	-1.00	1.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00
3	1.00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00

Reaction 7

Rate const = 5.80e+04		Act.	E = 1.1303e+04	Hrxn = 0.00e+00	
Comp	Stoich.	Exp.factor	Adsorb Fac.	Adsorb E	Adsorb Exp.
4	-1.00	1.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00
5	1.00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00

Reaction 8

Rate const = 1.16e+05		Act.	E = 1.1948e+04	Hrxn = 0.00e+00	
Comp	Stoich.	Exp.factor	Adsorb Fac.	Adsorb E	Adsorb Exp.
5	-1.00	1.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00
4	1.00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00

Reaction 9

Rate const = 5.80e+01		Act.	E = 1.1674e+04	Hrxn = 0.00e+00	
Comp	Stoich.	Exp.factor	Adsorb Fac.	Adsorb E	Adsorb Exp.
4	-1.00	1.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00
7	1.00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00

Reaction 10

Rate const = 2.00e+02		Act.	E = 1.0838e+04	Hrxn = 0.00e+00	
Comp	Stoich.	Exp.factor	Adsorb Fac.	Adsorb E	Adsorb Exp.
7	-1.00	1.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00
4	1.00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00

Reaction 11

Rate const = 8.60e+00		Act.	E = 1.1930e+04	Hrxn = 0.00e+00	
Comp	Stoich.	Exp.factor	Adsorb Fac.	Adsorb E	Adsorb Exp.
7	-1.00	1.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00
6	1.00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00

Reaction 12

Rate const = 1.50e+00		Act.	E = 1.0067e+04	Hrxn = 0.00e+00	
Comp	Stoich.	Exp.factor	Adsorb Fac.	Adsorb E	Adsorb Exp.
6	-1.00	1.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00
7	1.00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00

Reaction 13

Rate const = 5.00e-01		Act.	E = 1.4148e+04	Hrxn = 0.00e+00	
Comp	Stoich.	Exp.factor	Adsorb Fac.	Adsorb E	Adsorb Exp.
4	-1.00	1.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00
10	-1.00	1.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00
8	1.00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00
9	1.00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00

Reaction 14

Rate const = 4.00e-01		Act.	E = 1.4309e+004	Hrxn = 0.00e+00	
Comp	Stoich.	Exp.factor	Adsorb Fac.	Adsorb E	Adsorb Exp.
5	-1.00	1.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00
10	-1.00	1.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00
8	1.00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00
9	1.00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00

Reaction 15

Rate const = 1.60e+00		Act.	E = 1.3473e+004	Hrxn = 0.00e+00
-----------------------	--	------	-----------------	-----------------

Comp	Stoich.	Exp.factor	Adsorb Fac.	Adsorb E	Adsorb Exp.
6	-1.00	1.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00
10	-1.00	1.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00
8	1.00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00
9	1.00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00	0.00e+00

Vol m3	Temp C	Total kmol/h	frac nC5	frac iC5	frac n-C6	frac 2-MTP	frac 3-MTP	frac 2,2-DMB	frac 2,3-DMB	frac C5 ⁻	frac Hydrogen
0.0	127.0	286.5	2.77E-1	2.74E-1	1.30E-1	1.16E-1	6.68E-2	2.57E-2	3.49E-6	6.98E-6	1.08E-1
1.9	130.4	286.5	1.79E-1	3.71E-1	9.61E-2	1.20E-1	5.99E-2	2.99E-2	3.27E-2	1.47E-3	1.08E-1
3.8	132.0	286.5	1.43E-1	4.08E-1	7.33E-2	1.29E-1	6.44E-2	3.54E-2	3.57E-2	3.02E-3	1.07E-1
5.7	132.9	286.5	1.28E-1	4.22E-1	5.76E-2	1.34E-1	6.69E-2	4.10E-2	3.73E-2	4.69E-3	1.06E-1
7.6	133.7	286.5	1.23E-1	4.28E-1	4.67E-2	1.36E-1	6.81E-2	4.66E-2	3.82E-2	6.44E-3	1.05E-1
9.5	134.3	286.5	1.20E-1	4.30E-1	3.91E-2	1.37E-1	6.85E-2	5.20E-2	3.85E-2	8.27E-3	1.04E-1
11.4	134.7	286.5	1.19E-1	4.31E-1	3.36E-2	1.36E-1	6.83E-2	5.72E-2	3.84E-2	1.01E-2	1.03E-1
13.3	135.2	286.5	1.19E-1	4.32E-1	2.97E-2	1.35E-1	6.77E-2	6.21E-2	3.82E-2	1.21E-2	1.02E-1
15.2	135.6	286.5	1.19E-1	4.32E-1	2.68E-2	1.34E-1	6.69E-2	6.68E-2	3.78E-2	1.41E-2	1.01E-1
17.1	135.9	286.5	1.19E-1	4.32E-1	2.47E-2	1.32E-1	6.59E-2	7.12E-2	3.73E-2	1.61E-2	1.00E-1
19.0	136.3	286.5	1.19E-1	4.32E-1	2.31E-2	1.30E-1	6.49E-2	7.53E-2	3.68E-2	1.82E-2	9.97E-2
20.9	136.6	286.5	1.19E-1	4.32E-1	2.19E-2	1.28E-1	6.39E-2	7.92E-2	3.62E-2	2.03E-2	9.86E-2
22.8	136.9	286.5	1.19E-1	4.32E-1	2.09E-2	1.26E-1	6.28E-2	8.28E-2	3.57E-2	2.25E-2	9.75E-2
24.7	137.3	286.5	1.19E-1	4.32E-1	2.01E-2	1.23E-1	6.18E-2	8.61E-2	3.51E-2	2.46E-2	9.65E-2
26.6	137.6	286.5	1.19E-1	4.32E-1	1.95E-2	1.21E-1	6.08E-2	8.92E-2	3.46E-2	2.68E-2	9.54E-2
28.5	137.9	286.5	1.19E-1	4.32E-1	1.89E-2	1.20E-1	5.98E-2	9.21E-2	3.41E-2	2.90E-2	9.43E-2
30.4	138.2	286.5	1.19E-1	4.32E-1	1.85E-2	1.18E-1	5.89E-2	9.48E-2	3.36E-2	3.11E-2	9.32E-2
32.3	138.4	286.5	1.19E-1	4.32E-1	1.80E-2	1.16E-1	5.80E-2	9.73E-2	3.31E-2	3.33E-2	9.21E-2
34.2	138.7	286.5	1.19E-1	4.32E-1	1.77E-2	1.14E-1	5.71E-2	9.96E-2	3.26E-2	3.55E-2	9.10E-2
36.1	138.9	286.5	1.19E-1	4.32E-1	1.74E-2	1.12E-1	5.63E-2	1.01E-1	3.22E-2	3.77E-2	8.99E-2
38.0	139.3	286.5	1.19E-1	4.32E-1	1.70E-2	1.11E-1	5.55E-2	1.03E-1	3.18E-2	4.00E-2	8.88E-2

STREAM PROPERTIES

Stream No.	1	2
Name		
- - Overall		
Molar flow kmol/h	286.4840	286.4842
Mass flow kg/h	19847.5986	19847.6075
Temp C	127.0000	139.2552
Pres bar	30.0000	29.9000
Vapor mole fraction	0.1224	0.1410
Enth kcal/h	-1.0010E+007	-1.0010E+007
Tc C	197.0932	191.8123
Pc bar	49.2955	48.0113
Std. sp gr. wtr = 1	0.625	0.620
Std. sp gr. air = 1	2.392	2.392
Degree API	94.7421	96.6647
Average mol wt	69.2800	69.2799
Actual dens kg/m3	268.1460	250.3600
Actual vol m3/h	74.0179	79.2763
Std liq m3/h	31.7627	32.0327
Std vap 0 C m3/h	6421.1507	6421.1551
- - Vapor only - -		
Molar flow kmol/h	35.0531	40.3827
Mass flow kg/h	1026.4082	1668.1457
Average mol wt	29.2813	41.3082
Actual dens kg/m3	27.9301	41.1191
Actual vol m3/h	36.7492	40.5687
Std liq m3/h	2.1795	3.1583
Std vap 0 C m3/h	785.6738	905.1278
Cp kcal/kmol-C	19.5390	26.1535
Z factor	0.9455	0.8761
Visc cP	0.01135	0.01168
Th cond kcal/h-m-C	0.0651	0.0484
- - Liquid only -		
Molar flow kmol/h	251.4309	246.1014
Mass flow kg/h	18821.1904	18179.4617
Average mol wt	74.8564	73.8699
Actual dens kg/m3	505.0140	469.6611
Actual vol m3/h	37.2686	38.7076
Std liq m3/h	29.5833	28.8743
Std vap 0 C m3/h	5635.4763	5516.0270
Cp kcal/kmol-C	53.5008	56.3312
Z factor	0.1493	0.1521
Visc cP	0.1107	0.09023
Th cond kcal/h-m-C	0.0682	0.0636
Surf tens N/m	0.0054	0.0034

ANEXO H

SIMULACIÓN DEL REACTOR DE ISOMERIZACION MEDIANTE EL SIMULADOR 2

ANEXO H-1

REACTOR DE ISOMERIZACION

ESQUEMA Y DATOS PARA LAS 15 REACCIONES USADAS EN EL SIMULADOR 2

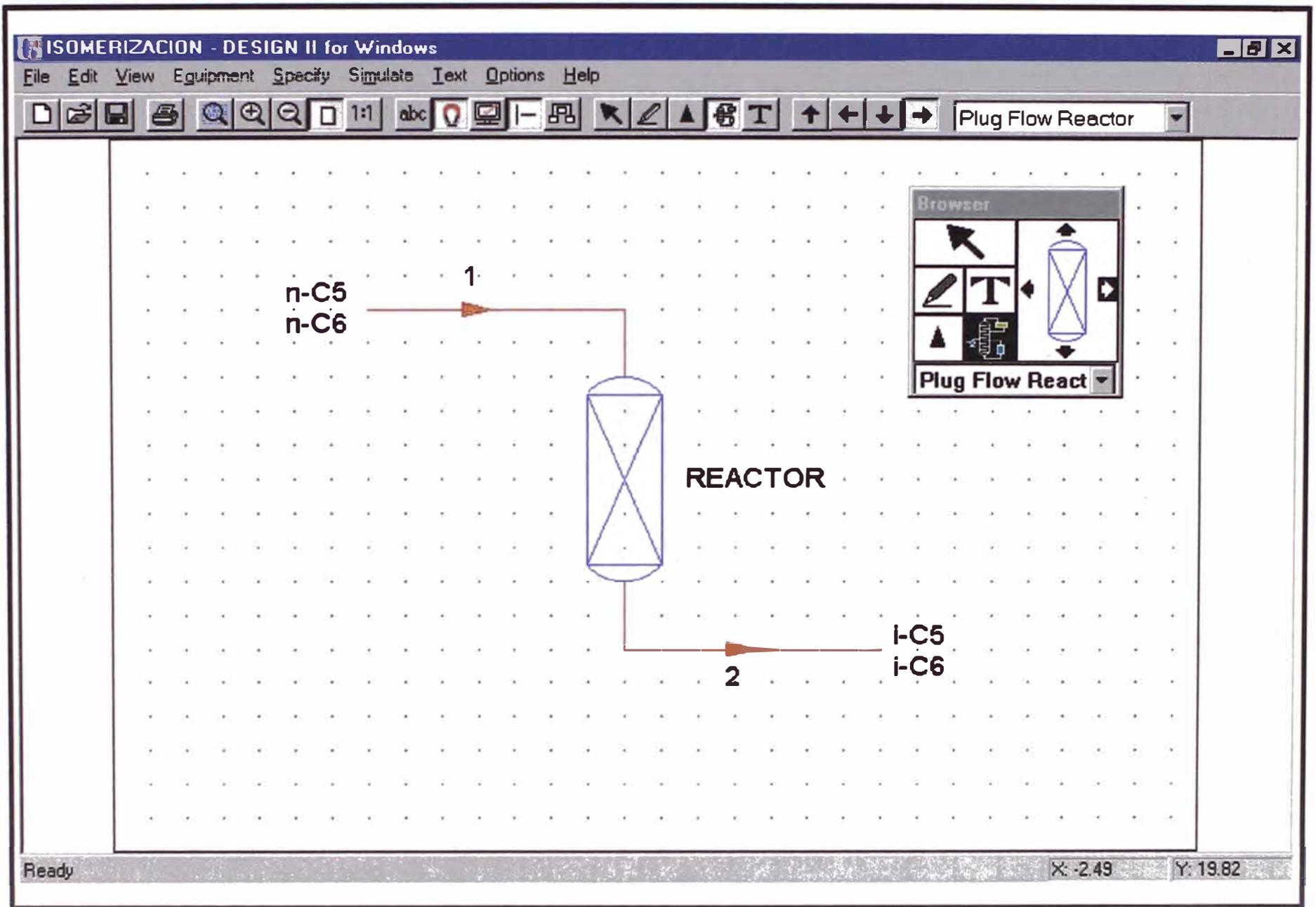


Figura 29. Esquema del reactor en el Simulador 2.

Tabla 21: Datos para las 15 reacciones usadas en el Simulador 2

N°	Reacción	$A_0 (h^{-1})$	$E_A (cal/mol)$	Coef. Est.	a_j
1	$nC_5 \rightarrow iC_5$	1.8E+10	11948	-1 / +1	1
2	$iC_5 \rightarrow nC_5$	1.9E+08	10014	-1 / +1	1
3	$nC_6 \rightarrow 2MTP$	6.4E+09	11889	-1 / +1	1
4	$2MTP \rightarrow nC_6$	4.5E+07	10193	-1 / +1	1
5	$nC_6 \rightarrow 3MTP$	1.1E+09	11727	-1 / +1	1
6	$3MTP \rightarrow nC_6$	8.8E+07	10676	-1 / +1	1
7	$2MTP \rightarrow 3MTP$	1.1E+13	11303	-1 / +1	1
8	$3MTP \rightarrow 2MTP$	6.8E+13	11948	-1 / +1	1
9	$2MTP \rightarrow 2,3DMB$	2.1E+10	11674	-1 / +1	1
10	$2,3DMB \rightarrow 2MTP$	1.8E+10	10838	-1 / +1	1
11	$2,3DMB \rightarrow 2,2DMB$	4.9E+09	11930	-1 / +1	1
12	$2,2DMB \rightarrow 2,3DMB$	3.7E+07	10067	-1 / +1	1
13	$2MTP + H_2 \rightarrow 2C_5^-$	1.2E+10	14148	-1, -1 / +2	1, 1
14	$3MTP + H_2 \rightarrow 2C_5^-$	1.2E+10	14309	-1, -1 / +2	1, 1
15	$2,2DMB + H_2 \rightarrow 2C_5^-$	1.2E+10	13473	-1, -1 / +2	1, 1

De la Tabla 21, N_{ij} significa lo siguiente: los valores negativos corresponden a reactantes y los positivos a los productos. Los otros valores que se requieren en la ecuación (44) fueron considerados iguales a cero (0), tal como lo menciona el Simulador 2.

ANEXO H-2

REACTOR DE ISOMERIZACION

RESULTADOS OBTENIDOS POR EL SIMULADOR 2

RESULTADOS FINALES

Similar al calculado en el simulador 1 se tiene el reporte final del simulador 2. Los datos de las corrientes 1 y 2 son mostrados en la Figura 29.

REPORT SUMMARY

Input File: ISOMERIZACION.in
Output File: ISOMERIZACION.out

```
.....  
..... D E S I G N   I I .....  
.....  
.....  
.....  
..... WinSim Inc. ....  
.....  
..... Advanced Engineering Software .....  
.....  
.....  
..... D E S I G N   I I .....  
.....
```

Copyright (C) 1995 - 2001 WinSim Inc. All Rights Reserved.
Copyright (C) 1969 - 1995 ChemShare Corporation.

*** DESI GN II Version 8.38 ***

Using Name "Gonzales" and Location "Peru" with password.
License: Full Serial Number: 41AF15D3
Name: Gonzales Location: Peru
The execution password expires on Sep 22, 2050.

++SYSTEM VARIABLES++

NUMBER OF COMPONENTS 10

COMPONENTS:	ID	NAME	LIQUID AT 60 F GAL/LBMOL	LIQUID AT 32 F GAL/LBMOL
	8	N-PENTANE	13.71000	13.38517
	7	I-PENTANE	13.85000	13.50806
	10	N-HEXANE	15.57000	15.24884
	52	2-METHYL-C5	15.71000	15.37819
	53	3-METHYL-C5	15.45000	15.13529
	54	2,2-DI-C1-C4	15.80000	15.45979
	55	2,3-DI-C1-C4	15.51000	15.18642
	3	ETHANE	10.12000	9.03402
	5	I-BUTANE	12.38000	11.99248
	1	HYDROGEN	3.45900	3.45862

PFR 1 = R-1, 1,-2,
 ADI HEA(KCAL/KGMOL) = 10000.
 TEM OUT GUE(C) = 140.
 VOL(M3) = 38.01

REACTION	ORDEN	FRECUENCY M3,KGMOL,HR	ACT
R1 = (1.*8 = 1.*7)	8,1	1.8e+010	11948
R2 = (1.*7 = 1.*8)	7,1	190000000	10014
R3 = (1.*10 = 1.*52)	10,1	6.4e+009	11889
R4 = (1.*52 = 1.*10)	52,1	45000000	10193
R5 = (1.*10 = 1.*53)	10,1	1.1e+009	11727
R6 = (1.*53 = 1.*10)	53,1	88000000	10676
R7 = (1.*52 = 1.*53)	52,1	1.1e+013	11303
R8 = (1.*53 = 1.*52)	53,1	6.8e+013	11948
R9 = (1.*52 = 1.*55)	52,1	2.1e+010	11674
R10 = (1.*55 = 1.*52)	55,1	1.8e+010	10838
R11 = (1.*55 = 1.*54)	55,1	4.9e+009	11930
R12 = (1.*54 = 1.*55)	54,1	37000000	10067
R13 = (1.*52+1.*1 = 1.*3+1.*5)	52,1.,1,1	1.2e+010	14148
R14 = (1.*53+1.*1 = 1.*3+1.*5)	53,1.,1,1	1.2e+010	14309
R15 = (1.*54+1.*1 = 1.*3+1.*5)	54,1.,1,1	1.2e+010	13473

++++++ GENERAL THERMOPHYSICAL PROPERTY OPTIONS ++++++

KVALUES	ENTHALPIES	DENSITIES	VAPOR FUGACITIES
=====	=====	=====	=====
ASOA	ASOA	STD	STD VAP

STREAM SUMMARY

STREAM NUMBER	1	2
STREAM NAME	Strm 1	Strm 2
EQUIP CONEXION	FEED-R-1	R-1 -PROD
THERMO OPTION	GLOBAL	GLOBAL
VAPOR FRACTION	1.0000	1.0000
TEMPERATURE C	126.85	128.55
PRESSURE KG/CM2	30.592	30.592
ENTHALPY KCAL/HR	0.28915E+08	0.29289E+08
V Cp KCAL/KGMO/C	7.2365	7.2356
V Cv KCAL/KGMO/C	5.2356	5.2348
V DEN KG/M3	2.3362	2.3264
V VIS CP	0.11749E-01	0.11782E-01
V THC KCAL/M/HR/C	0.18627	0.18673
V M3V(NTP)/HR	0.70449E+06	0.70449E+06
FLOW RATES KGMOL/HR		
N-PENTANE	79.418	24.846
I-PENTANE	78.599	133.17
N-HEXANE	37.360	11.309
2-METHYL-C5	33.390	30.402
3-METHYL-C5	19.158	11.035
2,2-DI-C1-C4	7.3760	15.964
2,3-DI-C1-C4	0.10000E-02	11.285

ETHANE	0.10000E-02	17.282
I-BUTANE	0.10000E-02	17.282
HYDROGEN	31.180	31.163

****PLUG FLOW REACTOR****

EQUIPMENT NO.	1
EXTERNAL NAME	R-1
TYPE OF CSTR =	DUTY SPEC.
VOLUME M3	38.010
HEAT ADDED KCAL/HR	4535.9
PRES OUT KG/CM2	30.592
CALC DUTY KCAL/HR	4535.9

NUMBER OF REACTIONS = 15

REACTION NO. 1	1.00*N-PENTANE	—————>	1.00*I-PENTANE
REACTION NO. 2	1.00*I-PENTANE	—————>	1.00*N-PENTANE
REACTION NO. 3	1.00*N-HEXANE	—————>	1.00*2-METHYL-C5
REACTION NO. 4	1.00*2-METHYL-C5	—————>	1.00*N-HEXANE
REACTION NO. 5	1.00*N-HEXANE	—————>	1.00*3-METHYL-C5
REACTION NO. 6	1.00*3-METHYL-C5	—————>	1.00*N-HEXANE
REACTION NO. 7	1.00*2-METHYL-C5	—————>	1.00*3-METHYL-C5
REACTION NO. 8	1.00*3-METHYL-C5	—————>	1.00*2-METHYL-C5
REACTION NO. 9	1.00*2-METHYL-C5	—————>	1.00*2,3-DI-C1-C4
REACTION NO. 10	1.00*2,3-DI-C1-C4	—————>	1.00*2-METHYL-C5
REACTION NO. 11	1.00*2,3-DI-C1-C4	—————>	1.00*2,2-DI-C1-C4
REACTION NO. 12	1.00*2,2-DI-C1-C4	—————>	1.00*2,3-DI-C1-C4
REACTION NO. 13	1.00*2-METHYL-C5 + 1.00*HYDROGEN	—————>	1.00*ETHANE + 1.00*I-BUTANE
REACTION NO. 14	1.00*3-METHYL-C5 + 1.00*HYDROGEN	—————>	1.00*ETHANE + 1.00*I-BUTANE
REACTION NO. 15	1.00*2,2-DI-C1-C4 + 1.00*HYDROGEN	—————>	1.00*ETHANE + 1.00*I-BUTANE

MATERIAL BALANCE SUMMARY

NAME	FEED(S) KG/HR	PRODUCT(S) KG/HR	DIFFERENCE KG/HR	REL. ERROR
N-PENTANE	5730	1793	3937	0.5234
I-PENTANE	5671	9608	-3937	-0.2577
N-HEXANE	3219	974.5	2245	0.5353

2-METHYL-C5	2878	2621	257.6	4.6845E-02
3-METHYL-C5	1651	951.2	700.2	0.2690
2,2-DI-C1-C4	635.8	1376	-740.3	-0.3679
2,3-DI-C1-C4	8.6200E-02	972.8	-972.7	-0.9998
ETHANE	3.0068E-02	519.6	-519.6	-0.9999
I-BUTANE	5.8120E-02	1004	-1004	-0.9999
HYDROGEN	6.2857E+04	6.2822E+04	34.83	2.7715E-04
<hr/>				
TOTAL	8.2642E+04	8.2642E+04	0.5859	7.0900E-06
FLOWRATE /HR				

ANEXO I

SIMULACIÓN DE LA PATENTE SELECCIONADA MEDIANTE EL SIMULADOR 1 (CHEMCAD v5.1.3)

RESULTADOS FINALES

RESULTADOS FINALES

CHEMCAD 5.1.3

Job Name: PROCESO DE ISOMERIZACION Date: 11/28/2002 Time: 20:14:51

FLWSHEET SUMMARY

Equipment	Label	Stream Numbers
2 CSEP	TAMIZ MOLEC1	1 -2 -3
3 HTXR		4 -5
4 KREA	REACTOR	5 -6
5 VESL		7 -16 -8
6 HTXR		8 -9
7 TOWR	De - iC5	9 -10 -11
8 VESL		10 -12 -13
9 CSEP	TAMIZ MOLEC2	11 -14 -17
10 HTXR		6 -7
11 MIXE		13 14 -15
13 MIXE		2 17 -4

COMPONENTS

ID #	Name
1	8 N-Pentane
2	7 I-Pentane
3	10 N-Hexane
4	52 2-Methylpentane
5	53 3-Methylpentane
6	54 2,2-DiMth-Butane
7	55 2,3-DiMth-Butane
8	40 Benzene
9	1 Hydrogen
10	3 Ethane
11	5 I-Butane

THERMODYNAMICS

K-value model : SRK
 Enthalpy model : SRK
 Liquid density : Library

Overall Mass Balance	kmol/h		kg/h	
	Input	Output	Input	Output
N-Pentane	79.418	9.993	5730.009	720.970
I-Pentane	78.599	148.026	5670.918	10680.107
N-Hexane	33.857	0.516	2917.695	44.484
2-Methylpentane	33.390	12.547	2877.450	1081.237
3-Methylpentane	19.158	5.179	1650.979	446.316
2,2-DiMth-Butane	7.376	32.447	635.642	2796.145
2,3-DiMth-Butane	0.000	42.422	0.009	3655.773
Benzene	3.758	3.758	293.552	293.553
Hydrogen	31.180	30.253	62.853	60.983

Ethane	0.000	0.935	0.000	28.100
I-Butane	0.000	0.935	0.000	54.324
Total	286.736	287.009	19839.106	19862.000

Heat Exchanger Summary

Equip. No.	3	6	10
Pressure drop 1 bar	0.6895	0.3000	0.3000
T Out Str 1 C	127.0000	70.0000	40.0000
Calc Ht Duty kcal/h	4.1183e+006	743455.0000	-5.4141e+006
Str1 Pout bar	4.2105	29.3000	29.6000

Kinetic Reactor Summary

Equip. No.	4
Name	REACTOR
Reactor type:	2
Reaction phase	2
Thermal mode:	2
Pressure In bar	30.0000
Pressure Drop bar	0.1000
Tout C	196.2295
Vol	38.0100
Conversion	0.5700
Key	1
No. of Reactions	15
Molar Flow Unit	1
Activ. E/H of Rxn Unit	6
Volume Unit	1
Overall Ht of Rxn (kcal/h)	-266264.0938
Mass unit	1

Vessel Summary

Equip. No.	5	8
Name		
Flash Mode	2	2
Param 1	40.0000	15.0000
Param 2	29.6000	2.4000
Heat duty kcal/h		-471337.0000
Liquid flow rate units	1	1
Liquid stream #1	0.5999	0.9000

Towr Rigorous Distillation Summary

Equip. No.	7
Name	De - iC5
No. of stages	30
1st feed stage	24
Top pressure bar	2.3000
Cond pressure drop (bar)	0.3000
Colm pressure drop (bar)	0.3000
Condenser type	1

```

Condenser mode          1
Condenser spec.        1.0000
Subcooled temp C      15.0000
Reboiler mode         -1
Calc cond duty kcal/h -538435.1875
Calc rebr duty kcal/h  1.1898e+006
Est. dist. Rate (kmol/h) 150.0000
Est. reflux rate (kmol/h) 50.0000
Est. stage 1 T C       40.0000
Est. bottom T C       80.0000
Optional tray no.     30
Tray mode             1
Reflux ratio          0.9997
Reflux mole kmol/h    80.2673
Reflux mass kg/h      6158.4077

```

DISTILLATION PROFILE

Unit type : TOWR Unit name: De - iC5 Eqp # 7

Stg	Temp C	Pres bar	Liquid kmol/h	Vapor kmol/h	Feeds kmol/h	Product kmol/h	Duties kcal/h
1	55.6	2.30	80.27			80.29	-5.38E+05
2	67.3	2.60	83.52	160.56			
3	69.9	2.61	82.72	163.81			
4	71.6	2.62	82.23	163.01			
5	72.7	2.63	81.94	162.52			
6	73.3	2.64	81.75	162.23			
7	73.8	2.65	81.63	162.05			
8	74.2	2.66	81.54	161.92			
9	74.4	2.68	81.47	161.83			
10	74.6	2.69	81.41	161.76			
11	74.8	2.70	81.36	161.70			
12	75.0	2.71	81.32	161.65			
13	75.2	2.72	81.27	161.61			
14	75.4	2.73	81.23	161.57			
15	75.6	2.74	81.19	161.53			
16	75.7	2.75	81.16	161.49			
17	75.9	2.76	81.12	161.45			
18	76.1	2.77	81.08	161.41			
19	76.2	2.78	81.05	161.38			
20	76.4	2.79	81.01	161.34			
21	76.5	2.80	80.98	161.31			
22	76.7	2.81	80.95	161.27			
23	76.9	2.82	80.91	161.24			
24	77.0	2.84	634.12	161.21	545.86		
25	80.9	2.85	654.61	168.29			
26	81.2	2.86	655.78	188.78			
27	81.5	2.87	656.47	189.95			
28	81.9	2.88	656.93	190.64			
29	82.7	2.89	656.84	191.10			
30	85.0	2.90		191.01		465.83	1.19E+06
Mole Reflux ratio			1.000				

FLOW SUMMARIES

Stream No.	1	2	3	4
Stream Name	CARGA		BENCENO	
Temp C	80.00	80.00	80.00	77.36
Pres bar	30.00	29.90	29.90	4.90
Enth kcal/h	-1.047E+07	-1.051E+07	40629	-2.306E+07
Vapor mole fraction	0.0914	0.0930	0.000	0.106
Total kmol/h	286.73	282.69	4.03	562.67
Degree API	93.95	94.94	32.53	88.56
Average mol wt	69.18	69.07	77.48	76.69
Actual dens kg/m3	329.53	325.63	789.21	104.97
Flowrates in kmol/h				
N-Pentane	79.41	79.33	0.08	114.48
I-Pentane	78.59	78.52	0.08	78.62
N-Hexane	33.85	33.82	0.03	69.39
2-Methylpentane	33.39	33.35	0.03	172.45
3-Methylpentane	19.15	19.13	0.02	88.99
2,2-DiMth-Butane	7.37	7.36	0.01	7.39
2,3-DiMth-Butane	0.00	0.00	0.00	0.04
Benzene	3.75	0.00	3.75	0.03
Hydrogen	31.18	31.15	0.03	31.14
Ethane	0.00	0.00	0.00	0.00
I-Butane	0.00	0.00	0.00	0.09
Stream No.	5	6	7	8
Temp C	127.00	196.23	40.00	40.00
Pres bar	4.21	29.90	29.60	29.60
Enth kcal/h	-1.893E+07	-1.894E+07	-2.435E+07	-2.433E+07
Vapor mole fraction	1.00	0.512	0.0299	0.000
Total kmol/h	562.67	562.68	562.68	545.85
Degree API	88.56	89.03	89.03	87.65
Average mol wt	76.69	76.69	76.69	78.92
Actual dens kg/m3	10.57	148.72	508.30	616.25
Flowrates in kmol/h				
N-Pentane	114.48	45.05	45.05	44.99
I-Pentane	78.62	148.05	148.05	147.77
N-Hexane	69.39	36.03	36.03	36.01
2-Methylpentane	172.45	151.49	151.49	151.39
3-Methylpentane	88.99	74.96	74.96	74.91
2,2-DiMth-Butane	7.39	32.44	32.45	32.41
2,3-DiMth-Butane	0.04	42.42	42.43	42.39
Benzene	0.03	0.03	0.03	0.03
Hydrogen	31.14	30.21	30.21	13.99
Ethane	0.00	0.93	0.93	0.89
I-Butane	0.09	1.02	1.02	1.02
Stream No.	9	10	11	12
Stream Name				
Temp C	70.00	55.61	84.99	15.00
Pres bar	29.30	2.30	2.90	2.40
Enth kcal/h	-2.358E+07	-2.399E+06	-2.055E+07	-1.786E+05
Vapor mole fraction	0.000	1.00	0.000	1.00
Total kmol/h	545.85	80.29	465.83	19.03
Degree API	87.65	104.08	85.54	240.52
Average mol wt	78.92	61.29	81.96	19.44
Actual dens kg/m3	585.67	5.42	579.34	1.96
Flowrates in kmol/h				

N-Pentane	44.99	9.49	35.49	0.55
I-Pentane	147.77	43.50	104.28	3.34
N-Hexane	36.01	0.10	35.93	0.00
2-Methylpentane	151.39	5.09	146.41	0.12
3-Methylpentane	74.91	1.43	73.54	0.03
2,2-DiMth-Butane	32.41	3.00	29.43	0.11
2,3-DiMth-Butane	42.39	1.82	40.60	0.04
Benzene	0.03	0.00	0.04	0.00
Hydrogen	13.99	13.99	0.00	13.90
Ethane	0.89	0.89	0.00	0.68
I-Butane	1.02	0.92	0.09	0.23

Stream No.	3	14	15	16
Stream Name			ISOMERIZADO	
Temp C	15.00	84.99	63.99	40.00
Pres bar	2.40	4.90	2.40	29.60
Enth kcal/h	-2.691E+06	-8.005E+06	-1.069E+07	-20490
Vapor mole fraction	0.000	0.000	0.0431	1.00
Total kmol/h	61.25	185.85	247.11	16.83
Degree API	92.98	89.19	90.09	852.72
Average mol wt	74.30	78.29	77.29	4.59
Actual dens kg/m3	631.04	566.84	130.08	5.16
Flowrates in kmol/h				
N-Pentane	8.94	0.35	9.29	0.06
I-Pentane	40.16	104.17	144.33	0.27
N-Hexane	0.10	0.36	0.46	0.02
2-Methylpentane	4.97	7.32	12.29	0.09
3-Methylpentane	1.40	3.68	5.08	0.04
2,2-DiMth-Butane	2.89	29.40	32.29	0.03
2,3-DiMth-Butane	1.77	40.56	42.34	0.02
Benzene	0.00	0.00	0.00	0.00
Hydrogen	0.08	0.00	0.09	16.22
Ethane	0.20	0.00	0.20	0.03
I-Butane	0.69	0.00	0.69	0.00

Stream No.	17
Temp C	84.98
Pres bar	4.90
Enth kcal/h	-1.254E+07
Vapor mole fraction	0.000
Total kmol/h	279.97
Degree API	83.29
Average mol wt	84.40
Actual dens kg/m3	587.32
Flowrates in kmol/h	
N-Pentane	35.14
I-Pentane	0.10
N-Hexane	35.57
2-Methylpentane	139.09
3-Methylpentane	69.86
2,2-DiMth-Butane	0.03
2,3-DiMth-Butane	0.04
Benzene	0.03
Hydrogen	0.00
Ethane	0.00
I-Butane	0.09

ANEXO J

TABLAS PARA DETERMINAR EL NUMERO DE OCTANO DE MEZCLAS DE GASOLINAS

RON	RBN									
	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
11	39.4	39.4	39.4	39.5	39.5	39.5	39.6	39.6	39.6	39.7
12	39.7	39.7	39.7	39.7	39.8	39.8	39.8	39.8	39.9	39.9
13	39.9	39.9	40.0	40.0	40.0	40.0	40.1	40.1	40.1	40.2
14	40.2	40.2	40.2	40.2	40.3	40.3	40.3	40.3	40.4	40.4
15	40.4	40.4	40.5	40.5	40.5	40.6	40.6	40.6	40.6	40.7
16	40.7	40.7	40.7	40.8	40.8	40.8	40.8	40.9	40.9	40.9
17	40.9	41.0	41.0	41.0	41.0	41.1	41.1	41.1	41.1	41.2
18	41.2	41.2	41.2	41.3	41.3	41.3	41.3	41.4	41.4	41.4
19	41.5	41.5	41.5	41.5	41.6	41.6	41.6	41.6	41.7	41.7
20	41.7	41.7	41.8	41.8	41.8	41.8	41.9	41.9	41.9	41.9
21	42.0	42.0	42.0	42.0	42.1	42.1	42.1	42.2	42.2	42.2
22	42.2	42.3	42.3	42.3	42.3	42.4	42.4	42.4	42.4	42.4
23	42.5	42.5	42.5	42.6	42.6	42.6	42.6	42.7	42.7	42.7
24	42.7	42.8	42.8	42.8	42.9	42.9	42.9	42.9	43.0	43.0
25	43.0	43.0	43.1	43.1	43.1	43.1	43.1	43.2	43.2	43.2
26	43.2	43.3	43.3	43.3	43.3	43.4	43.4	43.4	43.4	43.5
27	43.5	43.5	43.5	43.6	43.6	43.6	43.7	43.7	43.7	43.8
28	43.8	43.8	43.8	43.8	43.9	43.9	43.9	44.0	44.0	44.0
29	44.0	44.1	44.4	44.1	44.1	44.2	44.2	44.2	44.2	44.3
30	44.3	44.3	44.3	44.4	44.4	44.4	44.5	44.5	44.5	44.6
31	44.6	44.6	44.6	44.6	44.7	44.7	44.7	44.8	44.8	44.8
32	44.8	44.8	44.9	44.9	44.9	45.0	45.0	45.0	45.0	45.1
33	45.1	45.1	45.1	45.2	45.2	45.2	45.2	45.3	45.3	45.3
34	45.4	45.4	45.4	45.4	45.5	45.5	45.5	45.5	45.6	45.6
35	45.6	45.6	45.7	45.7	45.7	45.8	45.8	45.8	45.8	45.9
36	45.9	45.9	45.9	46.0	46.0	46.0	46.1	46.1	46.1	46.2
37	46.2	46.2	46.2	46.2	46.3	46.3	46.3	46.3	46.4	46.4
38	46.4	46.5	46.5	46.5	46.5	46.6	46.6	46.6	46.6	46.7
39	46.7	46.7	46.7	46.8	46.8	46.8	46.9	46.9	46.9	47.0
40	47.0	47.0	47.0	47.0	47.1	47.1	47.1	47.2	47.2	47.2
41	47.2	47.3	47.3	47.3	47.3	47.4	47.4	47.4	47.4	47.5
42	47.5	47.5	47.6	47.6	47.6	47.6	47.7	47.7	47.7	47.7
43	47.8	47.8	47.8	47.8	47.9	47.9	47.9	48.0	48.0	48.0
44	48.0	48.1	48.1	48.1	48.1	48.2	48.2	48.2	48.2	48.2
45	48.3	48.3	48.3	48.4	48.4	48.4	48.4	48.5	48.5	48.5
46	48.6	48.6	48.6	48.6	48.7	48.7	48.7	48.7	48.8	48.8
47	48.8	48.9	48.9	48.9	48.9	49.0	49.0	49.0	49.0	49.1
48	49.1	49.1	49.1	49.2	49.2	49.2	49.2	49.3	49.3	49.3
49	49.3	49.4	49.4	49.4	49.4	49.5	49.5	49.5	49.6	49.6
50	49.6	49.6	49.7	49.7	49.7	49.7	49.8	49.8	49.8	49.8
51	49.9	49.9	49.9	49.9	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.1
52	50.1	50.1	50.1	50.2	50.2	50.2	50.2	50.3	50.3	50.3
53	50.3	50.4	50.4	50.4	50.4	50.5	50.5	50.5	50.5	50.6
54	50.6	50.6	50.6	50.6	50.7	50.7	50.7	50.7	50.8	50.8
55	50.8	50.8	50.9	50.9	50.9	50.9	50.9	51.0	51.0	51.0
56	51.0	51.1	51.1	51.1	51.1	51.2	51.2	51.2	51.2	51.3
57	51.3	51.3	51.3	51.3	51.4	51.4	51.4	51.4	51.5	51.5
58	51.5	51.5	51.6	51.6	51.6	51.6	51.7	51.7	51.7	51.7
59	51.7	51.8	51.8	51.8	51.8	51.8	51.9	51.9	51.9	51.9
60	52.0	52.0	52.0	52.0	52.0	52.1	52.1	52.1	52.1	52.2

RON : Research Octane Number.

RBN Research Blending Number.

RON	RBN									
	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
61	52.2	52.2	52.2	52.2	52.3	52.3	52.3	52.3	52.4	52.4
62	52.4	52.4	52.4	52.5	52.5	52.5	52.5	52.6	52.6	52.6
63	52.6	52.7	52.7	52.7	52.7	52.8	52.8	52.8	52.8	52.9
64	52.9	52.9	52.9	52.9	53.0	53.0	53.0	53.0	53.1	53.1
65	53.1	53.1	53.1	53.2	53.2	53.2	52.2	53.3	53.3	53.3
66	53.3	53.4	53.4	53.4	53.4	53.5	53.5	53.5	53.6	53.6
67	53.6	53.6	53.7	53.7	53.7	53.7	53.8	53.8	53.8	53.8
68	53.9	53.9	53.9	53.9	54.0	54.0	54.0	54.0	54.1	54.1
69	54.1	54.1	54.2	54.2	54.2	54.2	54.3	54.3	54.3	54.3
70	54.4	54.4	54.4	54.5	54.5	54.5	54.6	54.6	54.6	54.6
71	54.7	54.7	54.7	54.8	54.8	54.8	54.8	54.9	54.9	54.9
72	55.0	55.0	55.0	55.0	55.1	55.1	55.1	55.1	55.2	55.2
73	55.2	55.3	55.3	55.3	55.3	55.4	55.4	55.4	55.5	55.5
74	55.5	55.6	55.6	55.6	55.7	55.7	55.7	55.8	55.8	55.8
75	55.9	55.9	55.9	55.9	56.0	56.0	56.0	56.1	56.1	56.1
76	56.1	56.2	56.2	56.2	56.3	56.3	56.3	56.4	56.4	56.5
77	56.5	56.5	56.6	56.6	56.6	56.7	56.7	56.7	56.8	56.8
78	56.8	56.9	56.9	56.6	57.0	57.0	57.0	57.1	57.1	57.1
79	57.2	57.2	57.2	57.3	57.3	57.3	57.4	57.4	57.5	57.5
80	57.5	57.6	57.6	57.6	57.7	57.7	57.8	57.8	57.8	57.9
81	57.9	57.9	58.0	58.0	58.1	58.1	58.1	58.2	58.2	58.3
82	58.3	58.3	58.4	58.4	58.5	58.5	58.5	58.6	58.6	58.7
83	58.7	58.7	58.8	58.8	58.9	58.9	59.0	59.0	59.0	59.1
84	59.1	59.2	59.2	59.3	59.3	59.4	59.4	59.5	59.5	59.5
85	59.6	59.6	59.7	59.7	59.8	59.8	59.9	59.9	60.0	60.0
86	60.0	60.1	60.1	60.2	60.2	60.3	60.3	60.4	60.4	60.5
87	60.5	60.6	60.6	60.7	60.7	60.8	60.8	60.9	60.9	61.0
88	61.0	61.1	61.1	61.2	61.2	61.3	61.3	61.4	61.4	61.5
89	61.5	61.6	61.6	61.7	61.7	61.8	61.8	61.9	62.0	62.0
90	62.1	62.2	62.2	62.3	62.4	62.4	62.5	62.5	62.6	62.6
91	62.7	62.7	62.8	62.9	62.9	63.0	63.0	63.1	63.1	63.2
92	63.3	63.3	63.4	63.5	63.5	63.6	63.7	63.7	63.8	63.9
93	63.9	64.0	64.1	64.2	64.3	64.3	64.4	64.5	64.6	64.6
94	64.7	64.8	64.9	65.0	65.0	65.1	65.2	65.3	65.4	65.5
95	65.5	65.6	65.7	65.8	65.9	66.0	66.0	66.1	66.2	66.3
96	66.4	66.5	66.6	66.7	66.8	66.9	67.0	67.1	67.2	67.3
97	67.4	67.5	67.6	67.7	67.8	67.9	68.0	68.1	68.2	68.3
98	68.4	68.5	68.6	68.7	68.8	68.9	69.0	69.1	69.2	69.3
99	69.5	69.6	69.7	69.8	69.9	70.0	70.1	70.2	70.4	70.5
100	70.6	70.7	70.8	71.0	71.1	71.2	71.3	71.4	71.5	71.7
101	71.8	71.9	72.0	72.1	72.3	72.4	72.5	72.7	72.8	72.9
102	73.1	73.2	73.3	73.4	73.6	73.8	74.0	74.1	74.3	74.4
103	74.6	74.8	74.9	75.1	75.3	75.5	75.6	75.8	76.0	76.2
104	76.4	76.6	76.8	77.0	77.2	77.5	77.7	77.9	78.2	78.4
105	78.7	79.0	79.2	79.5	79.8	80.1	80.4	80.8	81.1	81.5
106	81.8	82.2	82.6	83.0	83.4	83.9	84.3	84.8	85.5	86.0
107	86.6	87.3	87.9							
108										
109										
110										

RON : Research Octane Number.

RBN : Research Blending Number.

ANEXO K

DECRETO SUPREMO N° 0.19-98-MTC

**DISPOSICIÓN PARA ELIMINAR EL PLOMO EN
LAS GASOLINAS DE 84 OCTANOS**

**DISPONEN ELIMINAR DEL MERCADO LA OFERTA DE GASOLINA 95 RON CON
PLOMO Y REDUCIR EL LÍMITE MÁXIMO DE CONTENIDO DE PLOMO EN LA
GASOLINA 84 RON**

DECRETO SUPREMO N° 019-98-MTC

EL PRESIDENTE DE LA REPUBLICA

CONSIDERANDO:

Que atendiendo al rol del Estado en la determinación de la política nacional del ambiente y al acuerdo tomado por los Jefes de Estado en la última Cumbre de las Américas, se expidió la Resolución Suprema N° 057-97-MTC que constituyó la Comisión Multisectorial para la Gestión y Coordinación del Programa de Mejoramiento de la Calidad del Aire y Retiro del Plomo de la Gasolina;

Que el Ministerio de Transportes, Comunicaciones, Vivienda y Construcción, a través del Viceministro de Vivienda y Construcción, tuvo a su cargo la coordinación de la Comisión designada, acorde con la Resolución Suprema N° 057-97-MTC, habiendo sido asistida por Comisiones Técnicas para apoyar el desarrollo de las actividades contempladas en dicho Programa, vinculadas a las áreas Normativa, Calidad del Aire y Monitoreo Ambiental y Especificaciones de Combustibles;

Que teniendo en cuenta el resultado de las acciones identificadas por la Comisión de Gestión, resulta pertinente establecer medidas concretas compatibles con el objetivo del Programa;

De conformidad con el inciso 8) del Artículo 118 de la Constitución Política del Perú:

DECRETA:

Artículo 1.- En un plazo de noventa (90) días contados a partir de la vigencia del presente Decreto Supremo, elimínese del mercado la oferta de Gasolina 95 RON

con plomo, redúzcase el límite máximo de contenido de plomo en la Gasolina 84 RON, del valor actual de 1.16 a 0.84 gramos de plomo por litro.

Fijase al 1 de julio del año 2003, la reducción del contenido de plomo a 0.14 gramos por litro de Gasolina 84 RON, siendo retirada la totalidad del plomo en dicho combustible el 31 de diciembre del año 2004.

Artículo 2.- Para los efectos a que se contrae el artículo precedente, el Instituto Nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual (INDECOPI) en coordinación con el Ministerio de Energía y Minas, a través de la Dirección General de Hidrocarburos, actualizará las tablas de especificaciones de los combustibles en un plazo de (90) días computados a partir de la vigencia del presente Decreto Supremo.

Artículo 3.- El Organismo Supervisor de la Inversión en la Energía (OSINERG) se encargará de velar por el cumplimiento de lo dispuesto en los Artículos 1 y 2, para tal efecto precisará las infracciones y sanciones pertinentes que establecerá en el reglamento respectivo.(*).

(*). Por medio de la Resolución de Consejo Directivo Organismo Supervisor de la Inversión en Energía OSINERG N° 405-98-OS/CD, publicada el 04-11-98, se aprueba el Reglamento de Infracciones y Sanciones a que hace referencia este artículo.

Artículo 4.- Establecer los nuevos límites para la calidad del aire que serán de aprobación en el ámbito nacional y tomar las acciones necesarias para el establecimiento de un Sistema de Medición de la Calidad del Aire, a partir del Reglamento Nacional para la aprobación de estándares de calidad ambiental y límites máximos permisibles.

En un plazo de noventa (90) días contados a partir de la vigencia de este Decreto Supremo, el Ministerio de Salud propondrá los límites de contaminantes peligrosos así como los métodos de análisis y muestreo que sean necesarios.

Artículo 5.- En un plazo de noventa (90) días contados a partir de la vigencia de este Decreto Supremo, el Ministerio de Transportes, Comunicaciones, Vivienda y Construcción, establecerá los límites de emisión de gases contaminantes en los vehículos nuevos y usados, asimismo propondrá el Reglamento de Revisiones Técnicas acorde con el Decreto Supremo N° 13-95-MTC, así como aprobará el Manual de Procedimientos e Interpretación de Resultados de las Revisiones Técnicas Vehiculares.

Artículo 6.- Los productores, importadores y comercializadores de gasolina, deberán observar pertinentemente lo dispuesto por el presente Decreto Supremo.

Artículo 7.- Este Decreto Supremo será refrendado por el Presidente del Consejo de Ministros, y por los Ministros de Transportes, Comunicaciones, Vivienda y Construcción, de Energía y Minas y de Salud.

Dado en la Casa de Gobierno, en Lima, a los trece días del mes de julio de mil novecientos noventa y ocho.

ALBERTO FUJIMORI FUJIMORI
Presidente Constitucional de la República

DANIEL HOKAMA TOKASHIKI
Ministro de Energía y Minas y Encargado de la Presidencia del Consejo de Ministros

ANTONIO PAUCAR CARBAJAL
Ministro de Transportes, Comunicaciones, Vivienda y Construcción

MARINO COSTA BAUER
Ministro de Salud