

Simulación Dinámica y Control de una Planta de Producción de Isooctano

Proyecto Fin de Carrera

Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla

Tutor: Pedro Antonio Ollero de Castro

Autor: Pablo Barroso Rodríguez
25/12/2011

INDICE

Indice

SIMULACIÓN DINAMICA Y CONTROL DE UNA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE ISOCTANO	9
RESUMEN	13
1. INTRODUCCION	17
2. TECNOLOGÍAS DE PRODUCCIÓN DE ISOCTANO	21
A. PROCESOS CATALIZADOS POR ÁCIDOS LÍQUIDOS	21
i. MECANISMO DE REACCIÓN	21
ii. PROCESOS CATALIZADOS POR ÁCIDO SULFÚRICO	22
iii. PROCESOS CATALIZADOS CON ACIDO FLUORHIDRICO	24
iv. VENTAJAS E INCOVENIENTES ENTRE EL PROCESO CON H ₂ SO ₄ Y HF ^[8]	26
B. PROCESOS CATALIZADOS POR SÓLIDOS	27
i. UOP ALKYLENE™	27
ii. AKZO NOBEL/ABB LUMMUS ALKYCLEAN™	28
iii. LURGI EUROFUEL ^(R)	29
iv. HALDOR TOPSØE FBA™	30
v. EXSACT	30
vi. INALK	31
3. PROCESO KELLOGG DE ALQUILACIÓN CON CATALIZADOR DE ÁCIDO SULFURICO	35
A. TERMODINAMICA Y CINETICA DE LAS REACCIONES	36
B. SISTEMA DE REACCION	37
i. TIPO Y NUMERO DE REACTORES, JUSTIFICACION TECNICA	37
ii. CONDICIONES DE OPERACION (P Y T), EXCESO DE REACTIVO, JUSTIFICACION	37
iii. AUTORREFRIGERACION	38
C. SISTEMA DE SEPARACION Y RECIRCULACION	38
i. JUSTIFICACION Y DESCRIPCION	38
ii. CONDICIONES DE OPERACION	39
D. DIAGRAMA DE FLUJOS DE PROCESO	40
4. DISEÑO BÁSICO DEL PROCESO	43
A. BASES DE DISEÑO	43
B. ESTRUCTURA ENTRADA SALIDA	43
C. DISEÑO BASICO DEL SISTEMA DE REACCION (VOLUMEN)	44
D. DISEÑO DEL SISTEMA DE SEPARACION (NUMERO DE ETAPAS Y DIAMETRO)	47
i. COLUMNA DESPROPANIZADORA	51

ii.	COLUMNA DESISOBUTANIZADORA.....	53
E.	DISEÑO RESTO DEL PROCESO	54
i.	INTERCAMBIADORES DE CALOR.....	54
ii.	EQUIPO FLASH.....	56
iii.	VALVULAS DE REGULACION	57
5.	SIMULACION ESTACIONARIA DEL PROCESO	61
A.	ELECCION DEL METODO TERMODINAMICO	61
B.	DIAGRAMA DE FLUJOS COMPLETO INCLUYENDO TODO (INTERCAMBIADORES Y VALVULAS)	62
C.	PARAMETROS DE SIMULACION	63
i.	REACTORES Y COLUMNAS.....	63
ii.	INTERCAMBIADORES	63
iii.	EQUIPO FLASH.....	65
D.	CORRIENTES DE CORTE, CONVERGENCIA.....	65
E.	RESULTADOS	65
6.	SISTEMA DE SIMULACION Y CONTROL	71
i.	INSTRUMENTACION Y CONTROL EN LA SECCION DE REACCION	71
ii.	INSTRUMENTACION Y CONTROL DE LA SECCION DE DESTILACION	72
iii.	INSTRUMENTACION Y CONTROL DEL RESTO DE LA PLANTA	72
7.	SIMULACION DINÁMICA Y CONTROL.....	75
i.	TIPOS DE SIMULACIÓN DINÁMICA CON ASPEN: FLOW DRIVEN Y PRESSURE DRIVEN	75
ii.	SIMULACIÓN DINÁMICA PRESSURE DRIVEN DE LA PLANTA DE ALQUILACIÓN	75
iii.	DIAGRAMA DE FLUJOS EN ASPEN DYNAMICS	76
iv.	SINTONIZACION DE CONTROLADORES.....	77
v.	SIMULACION DINAMICA VARIANDO PRESION Y TEMPERATURA DE LA ALIMENTACION	77
8.	SIMULACION DINAMICA DE LA DESPROPANIZADORA EN ASPEN DYNAMICS.....	87
APENDICES	96	
	ANEXO I. SOFTWARE DE PROCESOS QUIMICOS ALTERNATIVO. COCO SIMULATOR.....	99
i.	DESPROPANIZADORA	99
ii.	DESIJOBUTANIZADORA	108
iii.	EQUIPO FLASH.....	116
iv.	PLANTA PARCIAL. CONEXION FLASH-INTERCAMBIDORES-COLUMNAS	117
	ANEXO II. CALCULO DE VOLATILIDADES RELATIVAS	121
	ANEXO III. ENGINEERING EQUATION SOLVER. VOLUMEN DE REACTOR	129
	ANEXO IV. MECANISMO DE REACCIÓN Y BALANCE DE MASA PARA LA ALQUILACIÓN DE ISOBUTANO CON BUTENO ^{[29],[32]}	135

ANEXO V. PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DE LOS DISTINTOS HIDROCARBUROS QUE INTERVIENEN EN EL PROCESO ^[34]	139
ISOBUTANO. CAS 75-28-5	139
1-BUTENO. CAS 106-98-9	140
PROPANO. CAS 74-98-6.....	141
ISOCTANO. CAS 540-84-1	142
N-BUTANO. CAS 106-97-8	143
DODECANO. CAS 112-40-3	144
ANEXO VI. REACCIONES IRREVERSIBLES EN SERIE-PARALELO DE DOS ETAPAS ^{[3][14]}	149
ANEXO VII. ARTICULOS DE INTERES SOBRE LA ALQUILACION.....	153
ANEXO VIII. BALANCES DE MASA Y ENERGIA DE LA PLANTA COMPLETA	158
BIBLIOGRAFIA	163
INFORMACIÓN OBTENIDA EN INTERNET	164
PROGRAMAS USADOS EN EL PROYECTO.....	164

SIMULACIÓN DINAMICA Y CONTROL DE UNA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE ISOOCTANO

RESUMEN

RESUMEN

Se va a llevar el estudio de un proceso de alquilación de isobutanos con butenos para producir isooctano, mediante la simulación del mismo en "AspenONE" tanto en régimen permanente (estado estacionario) como en régimen de transición (dinámico).

Se determinará la estructura entrada salida (Balance de materia básico del proceso, se cuantificándose el volumen de los reactores (CSTR) mediante EES (Engineering Equation Solver) y realizándose el dimensionamiento de las torres de destilación (mediante el método Fenske-Underwood-Gilliland), como de los intercambiadores de calor y el equipo flash del que consta.

A partir del archivo en estado estacionario se exportará al correspondiente de "ASPEN DYNAMICS" para su estudio dinámico y control de la planta (Luyben, 1980, 2009).

A su vez se realizará un estudio en detalle de uno de sus equipos (despropanizadora) con "AspenOne", simulando el estado estacionario y el dinámico, en el cual se introducirá una estructura de control alternativa (Luyben, 2006) a la expuesta en la planta completa.

También, y a modo de comparativa, se realizará el estudio de una despropanizadora, una desisobutanizadora y un equipo de destilación flash, que posee la planta de alquilación, mediante el simulador de procesos químicos "COCO Simulator" de forma aislada y conectados entre sí (parte de la planta de alquilación) junto con los intercambiadores de calor. En este se realizará un estudio del estado estacionario de ambos equipos obteniendo tablas y gráficas interesantes de cada uno.

1. INTRODUCCION

1. INTRODUCCION

El isooctano es un isómero del octano que se caracteriza por ser inflamable y que se usa para definir el número de octano (100) y calidad antidetonante de la gasolina. La cantidad de isooctano en la gasolina es muy baja. La gasolina contiene más de quinientos tipos de hidrocarburos y otros compuestos. El aquilato es el producto de la alquilación de isobutano con butenos y está constituido principalmente por isooctano.

A comienzo de los años 20 la gasolina era un producto no deseado en la producción de keroseno, y no fue hasta los años 30 hasta cuando empezó su demanda para automoción y transporte obteniéndose al principio mediante destilación directa de petróleo crudo. Hacia 1913 el proceso de cracking incrementó el abastecimiento y como consecuencia de esto nuevos avances como el reformado, la polimerización y la alquilación aparecieron.

Entre 1932-36 la alquilación fue descubierta, independientemente, por UOP, Shell, The Anglo Iranian Oil Company y Texaco, siendo Humble Oil el primer comercializador de unidades de alquilación con ácido sulfúrico (1938), usándose principalmente para la aviación (Segunda Guerra Mundial). La primera unidad de alquilación con HF fue construida en 1942.

Sobre 1950 el incremento de automóviles necesitó que la industria de la refinería incrementara la cantidad de gasolina y su calidad.

2. TECNOLOGÍAS DE PRODUCCIÓN DE ISOOCTANO

2. TECNOLOGÍAS DE PRODUCCIÓN DE ISOCTANO

Existen distintas alternativas de alquilación dependiendo del catalizador a usar (líquido o sólido). Dentro de los procesos con catalizador líquido se diferencian entre los que usan el ácido sulfúrico y el ácido fluorhídrico, mientras que los que usan un catalizador sólido existe variedad.

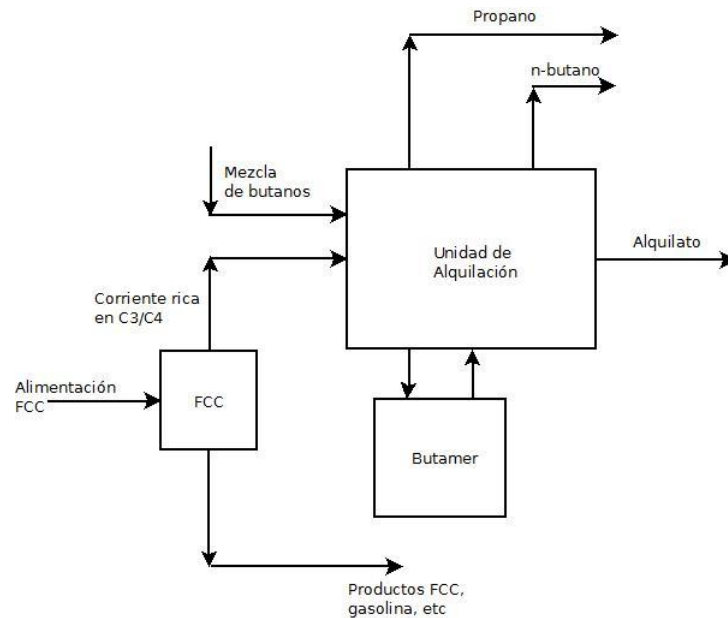
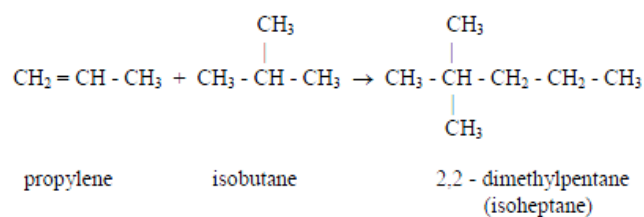
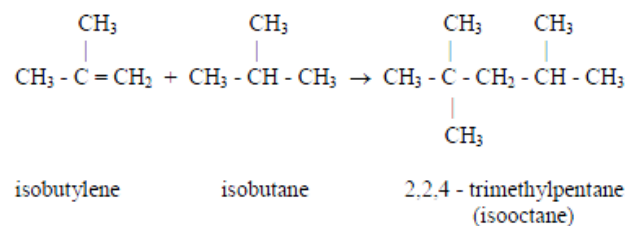


Ilustración 1. Unidad de Alquilación

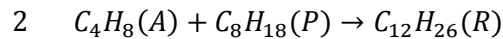
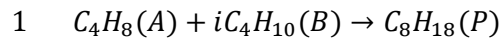
A. PROCESOS CATALIZADOS POR ÁCIDOS LÍQUIDOS

i. MECANISMO DE REACCIÓN

Para estos procesos los catalizadores líquidos que intervienen son o el H_2SO_4 o el HF y las principales reacciones que intervienen son combinaciones de olefinas con isoparafinas:



Aunque la química de la alquilación es muy complicada se puede simplificar en las siguientes (Reacción de isobutano con 1-buteno):



En anexos se tienen el mecanismo completo para el ácido sulfúrico para procesos en el que reacciona isobutano con buteno.

ii. PROCESOS CATALIZADOS POR ÁCIDO SULFÚRICO

Varias empresas ofrecen unidades de alquilación con catalizador de ácido sulfúrico, CDTech (CDAlkySM), Stratco ("Effluent Refrigerated Sulfuric Acid Alkylation Process") y Exxonmobil ("Stirred autorefrigerated process"). Este último será el que simularemos y será en un apartado posterior en el que se tratará todo acerca del mismo.

CDALKYSM

Según la empresa es una tecnología que disminuye el consumo de ácido sulfúrico en un 50% respecto a otros procesos que usan contactores convencionales. Sus características principales son:

- Relación isobutano/olefina de 10 a 15
- Temperatura de operación del reactor: 27 °F (-3 °C)
- Consumo de 0.26 lb H₂SO₄ /gal alquilato

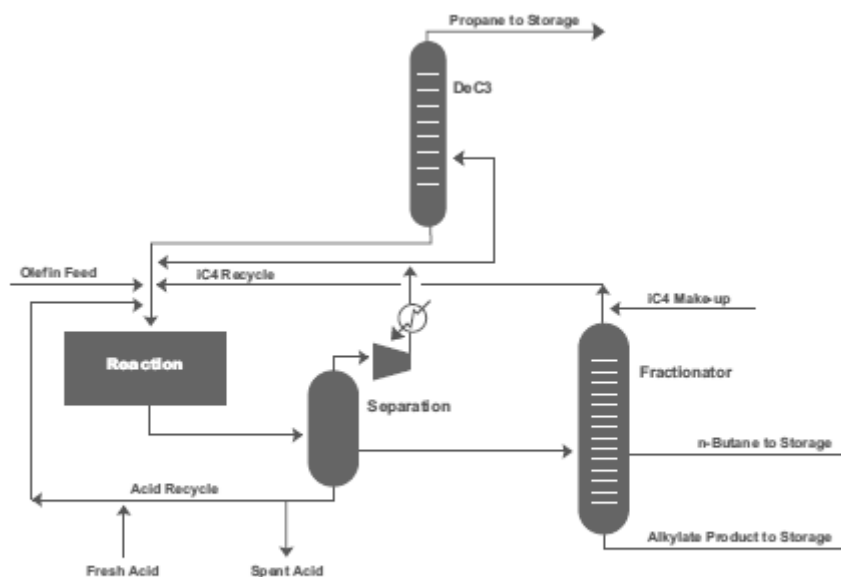


Ilustración 2. Planta CDALKYSM

STRATCO

El reactor es un recipiente a presión llamado ContactorTM que contiene un tubo de circulación interno y un intercambiador de calor para eliminar el calor de reacción. Los hidrocarburos alimentados y la recirculación entran en el reactor y una porción de la emulsión resultante en la reacción pasa a un separador donde el hidrocarburo se separa de la fase ácida. La fase de hidrocarburos se expande y parcialmente es evaporada. Para aumentar la eficiencia del sistema de enfriamiento, el propano se alimenta al reactor. Los hidrocarburos gaseosos son enviados a un compresor refrigerante y separado del exceso de propano en una columna despropanizadora mientras que el ácido es recirculado al reactor junto a una pequeña corriente de ácido fresco que reemplaza al ácido gastado. Para incrementar la calidad del producto y reducir el ácido gastado se usan cuatro reactores contactores. Algunas condiciones de operación son las siguientes:

- El ácido gastado se mantiene posee un 90 % en peso de ácido sulfúrico
- La relación molar de isobutano a alqueno varía entre 7/1 a 10/1
- La velocidad espacial de alqueno varía de 0.2 a 0.6 h⁻¹
- La temperatura de reacción oscila entre 279-283 K (algunas operan por encima de 291 K)

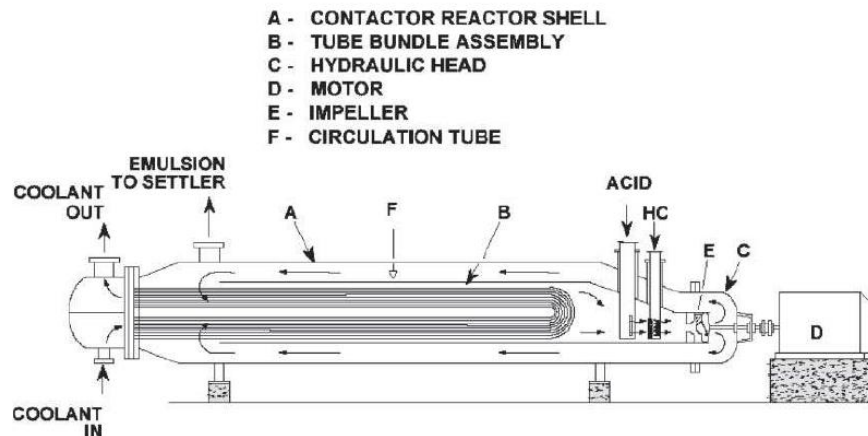


Ilustración 3. Contactor Stratco

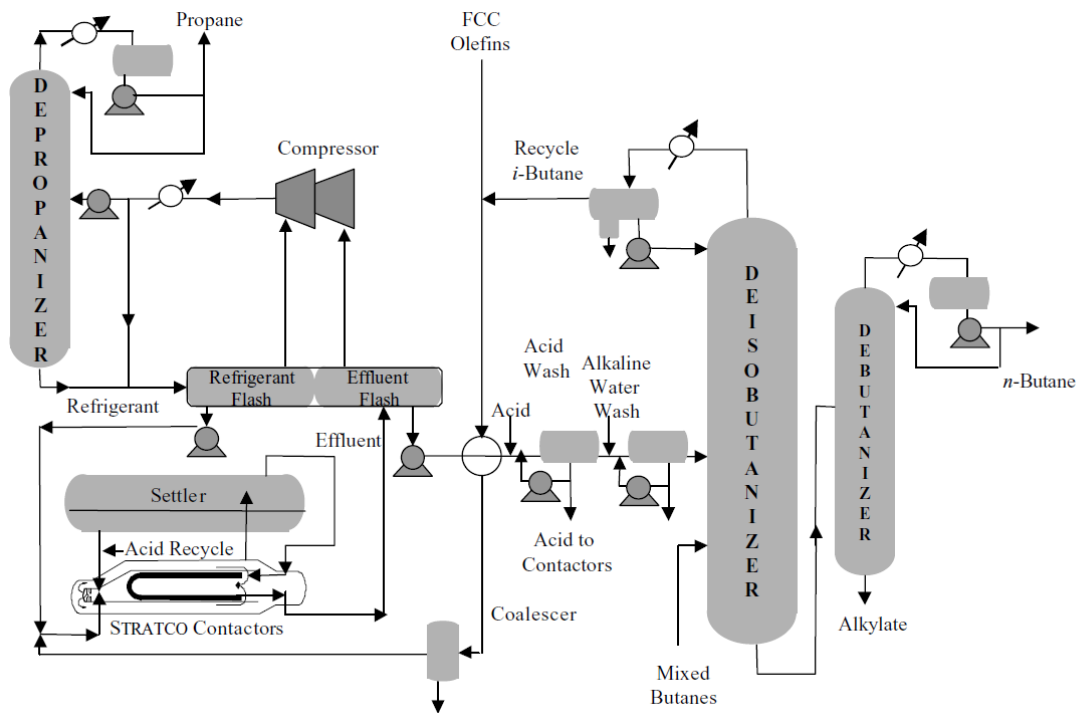


Ilustración 4. Planta Stracto

iii. PROCESOS CATALIZADOS CON ACIDO FLUORHIDRICO

Dos empresas usan esta tecnología UOP ("vertical reactor-heat exchanger") y ConocoPhillips ("non-cooled riser-type reactor").

CONOCOPHILLIPS

El reactor posee platos perforados para contribuir a una mejor dispersión de hidrocarburos en la fase ácida. Los reactivos del reactor entran en un separador, desde el cual el ácido es retirado por debajo y luego enfriado en un intercambiador de calor con agua para eliminar el calor de reacción, siendo llevados de nuevo al reactor. Los hidrocarburos son llevados a la sección de destilación. Las condiciones de operación son:

- Temperaturas cercanas a 297 K
- relaciones molares de isobutano de 14-15
- Concentraciones de ácido de 86-92% en peso

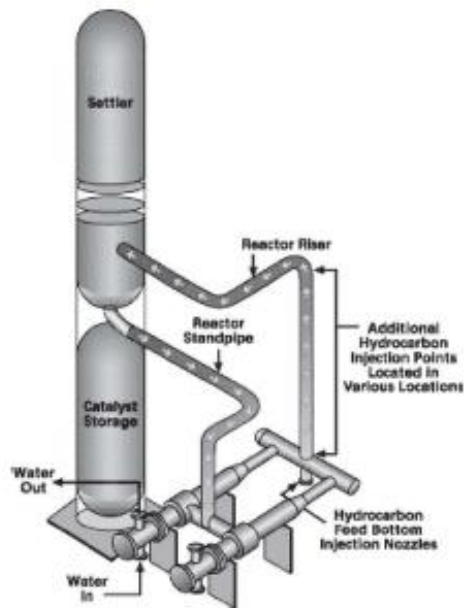


Ilustración 5. Reactor ConocoPhillips

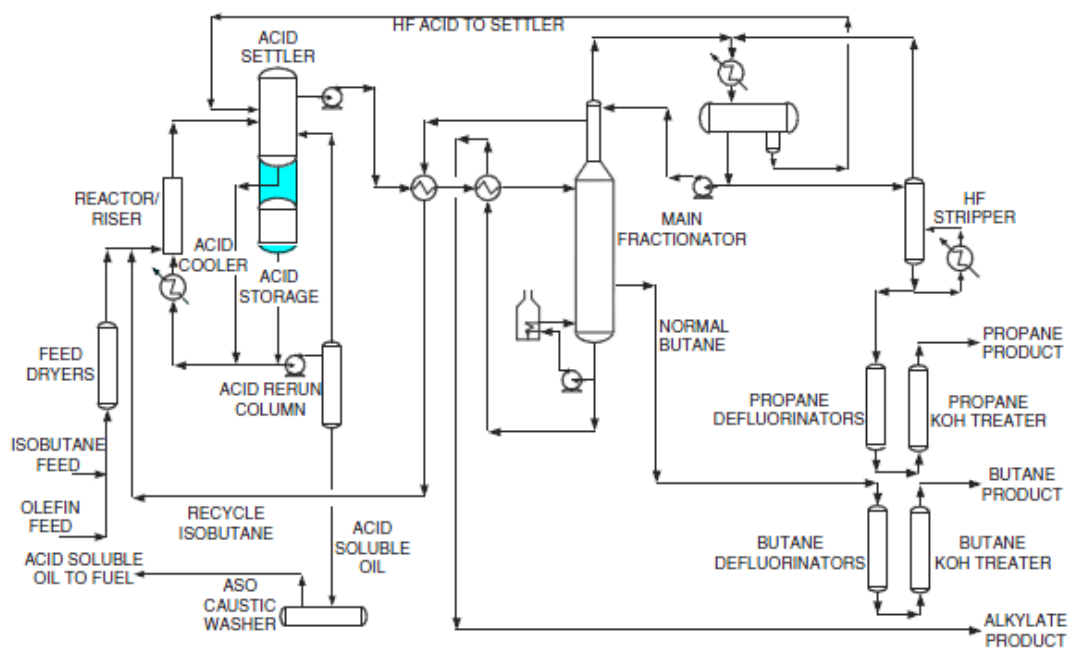


Ilustración 6. Planta ConocoPhillips

UOP

En este tipo de alquilación la mezcla de de isobutano y alqueno entran en la carcasa del reactor y el ácido fluorhídrico por debajo. El calor de reacción es eliminado mediante agua fría dentro de una serie de tubos. Después del separador el ácido es reciclado el reactor y los hidrocarburos llevados a un iso stripper donde el alquilato, n-butano e isobutano son separados, siendo este último recirculado al reactor. Se necesita una columna de regeneración de ácido.

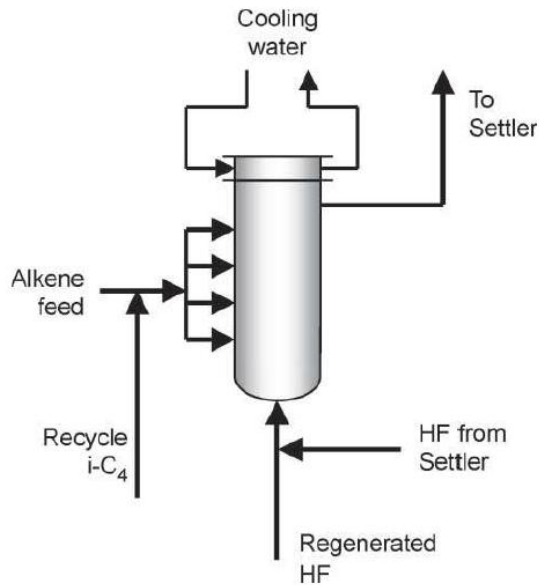


Ilustración 7. Reactor UOP

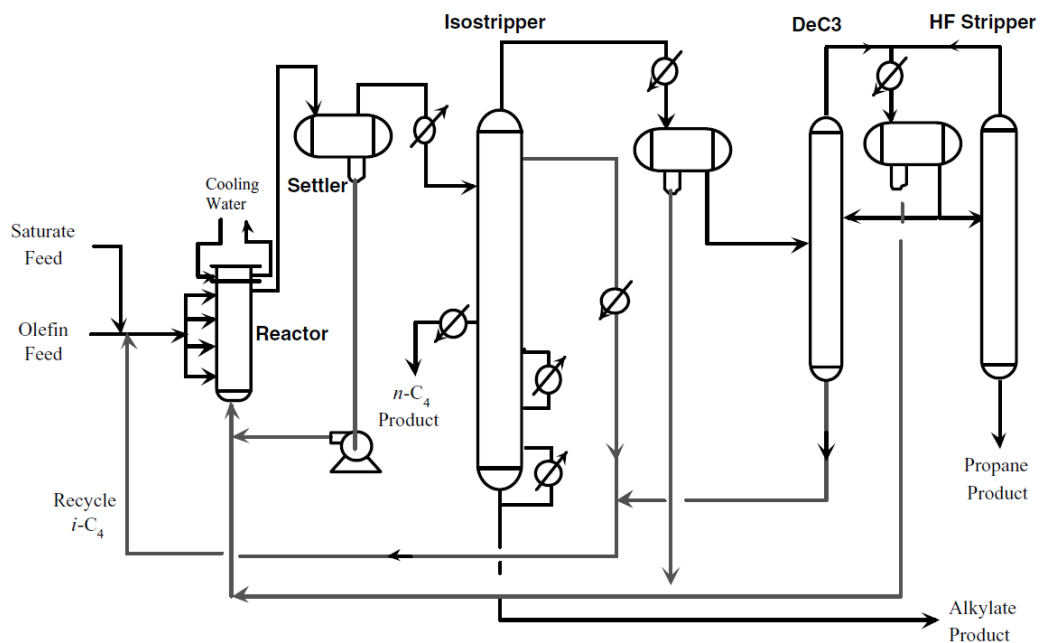


Ilustración 8. Planta UOP

iv. VENTAJAS E INCOVENIENTES ENTRE EL PROCESO CON H₂SO₄ Y HF^[8]

Se argumenta que el proceso de ácido fluorhídrico es más ventajoso que el del ácido sulfúrico porque, tanto el capital como los costes totales son menores por la siguientes razones:

- Los reactores son más pequeños y su diseño más simple.
- Se puede usar agua en la refrigeración.
- Elementos más pequeños para las emulsiones.

- Se regenera por completo el ácido fluorhídrico, por lo que consumo y costos son muy bajos. No se necesita eliminar el ácido gastado.
- Hay mayor flexibilidad de operación con la temperatura de reactores y la relación de isobutano a alqueno.
- Menos requerimientos de turbulencia o agitación entre el ácido y el hidrocarburo.

Pero también se argumenta ventajas del proceso con ácido sulfúrico con respecto al del ácido fluorhídrico:

- Se necesita un equipo adicional en el ácido fluorhídrico para la regeneración del ácido que en el proceso con ácido sulfúrico no se necesita.
- Se necesita un equipo previo en el proceso de ácido fluorhídrico para secar la corriente de ácido que contiene agua. No es necesario en el de ácido sulfúrico
- Se necesita por seguridad un equipo de refrigeración por agua en el proceso de HF. Sus costos son mayores que en el de ácido sulfúrico.
- El proceso de HF posee un equipo de mitigación de ácido sulfúrico.
- El isobutano en los procesos de ácido fluorhídrico no es plenamente utilizado para la producción de alquilato.
- Hay mayores limitaciones en la obtención de alquilatos con altos índices de octano con los procesos de ácido fluorhídrico. Esto es particularmente cierto si el isobutileno se elimina de la alimentación por un MTBE aguas arriba o unidad de ETBE.
- La seguridad y las restricciones ambientales limitan el uso de los sistemas fluorhídrico en áreas densamente pobladas.

B. PROCESOS CATALIZADOS POR SÓLIDOS

En este apartado se comentarán varios procesos:

- UOP Alkylene™ ("Vertical riser reactor")
- Akzo Nobel/ABB Lummus Alkyclean™
- LURGI EUROFUEL^(R)
- Haldor Topsoe FBA™
- Exsact
- Inalk

i. UOP ALKYLENE™

El reactor es un conducto vertical y el alqueno precalentado es mezclado con el isobutano recirculado, e inyectado al reactor junto con catalizador fresco reactivado donde reaccionan. Los hidrocarburos son llevados a la zona de destilación donde se separan los distintos componentes al igual que se hacía en apartados anteriores. La zona de reactivación es un lecho empacado con catalizador que se mueve lentamente hacia abajo en una corriente a baja temperatura de isobutano saturado con hidrógeno. El catalizador que usa se denomina HAL-100™, aunque en algunas patentes se utiliza la alúmina con AlCl_3 modificada con iones metálicos de álcali y Ni, Pd o Pt.

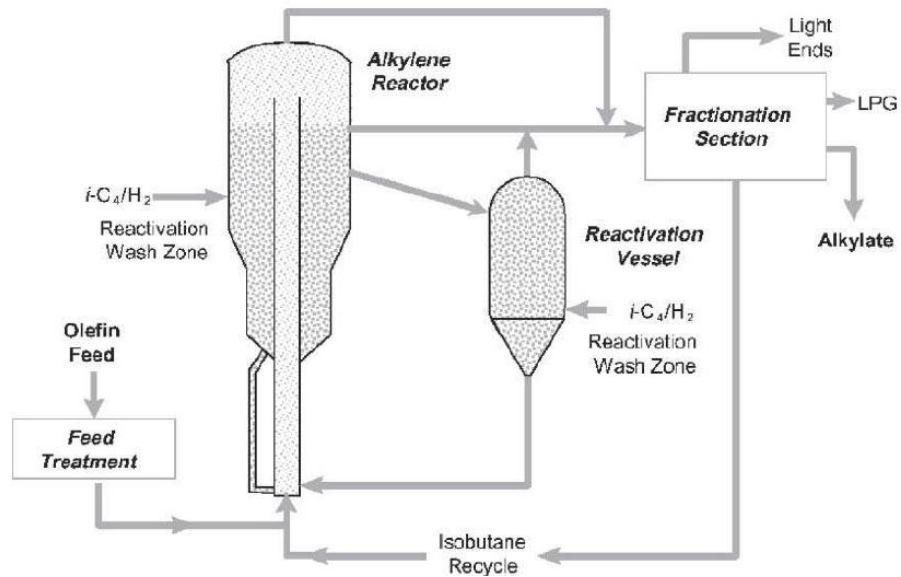


Ilustración 9. Planta UOP ALKYLENE™

ii. AKZO NOBEL/ABB LUMMUS ALKYCLEAN™

El reactor llamado AlkyClean™ usa una serie de etapas de reacción con inyección de alqueno alimentado distribuido para altas relaciones de isobutano/alqueno. Se usan reactores múltiples con balanceo entre reacción y regeneración. El catalizador que se usa es un ácido sólido sin iones halógenos añadidos. Las condiciones de operación son:

- Temperatura de operación de 323-363 K
- Relación molar de isobutano/alqueno alimentado de 8 a 10

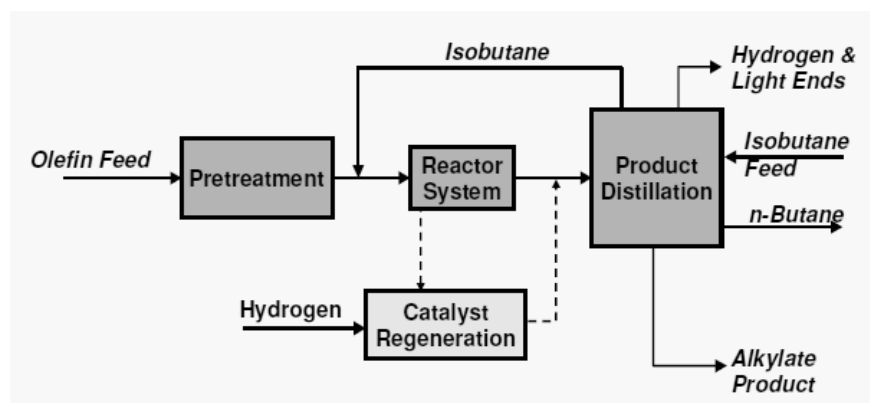


Ilustración 10. Planta AlkyClean™ (a)

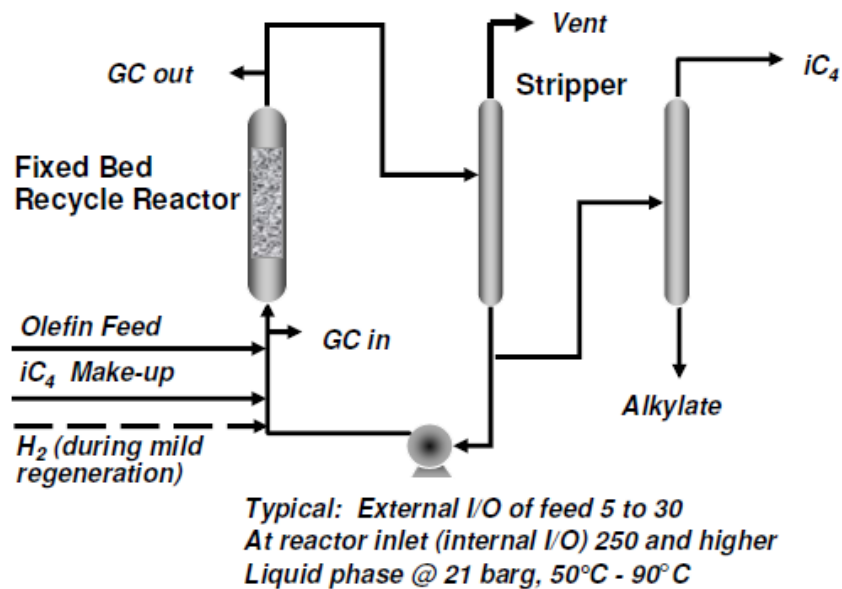


Ilustración 11. Planta AlkyClean™ (b)

iii. LURGI EUROFUEL (R)

El reactor se deriva de platos de torres de destilación donde el isobutano y catalizador suspendido entra en la parte alta de la torre y el alqueno entra en las distintas etapas, siendo por la parte baja de las mismas por donde se retira el catalizador. El isobutano es recirculado y mezclado con el catalizador los cuales son el alimento de la columna de reacción. El catalizador se expone a hidrogeno para minimizar la cantidad de compuesto insaturados en su superficie. El catalizador es un derivado de la Faujasita. Las condiciones del proceso son:

- Temperaturas entre 323-373 K
- Relación molar de isobutano a alqueno entre 6-12
- Elevada velocidad espacial de alqueno

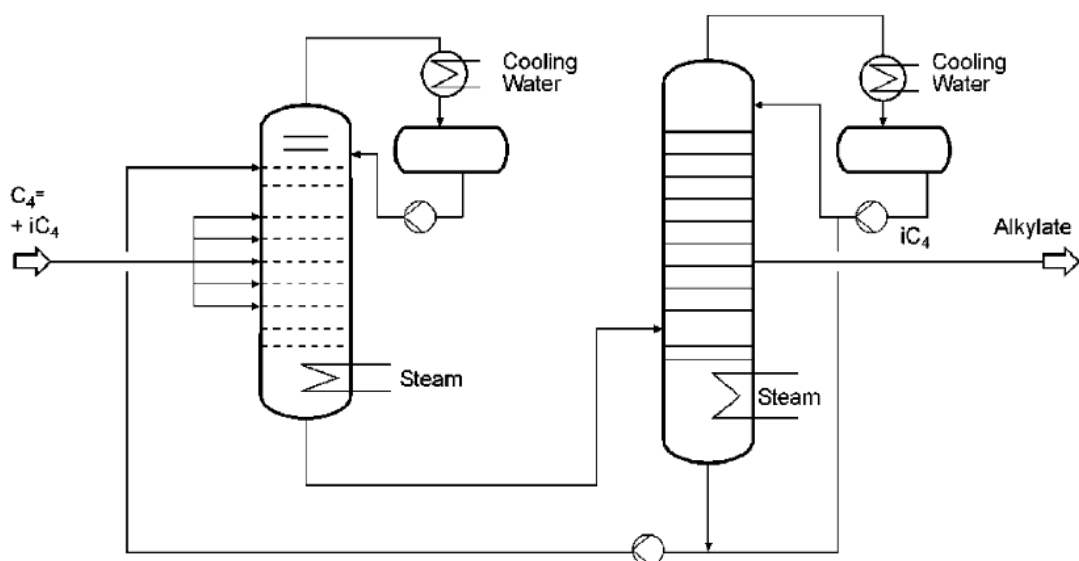


Ilustración 12. Planta Lurgi Eurofuel

iv. HALDOR TOPSØE FBA™

Se usa un catalizador en el que el ácido líquido trifílico es soportado sobre un material poroso. Las condiciones de operación son:

- Temperaturas de reacción de 273-293 K
- Reactor opera adiabáticamente

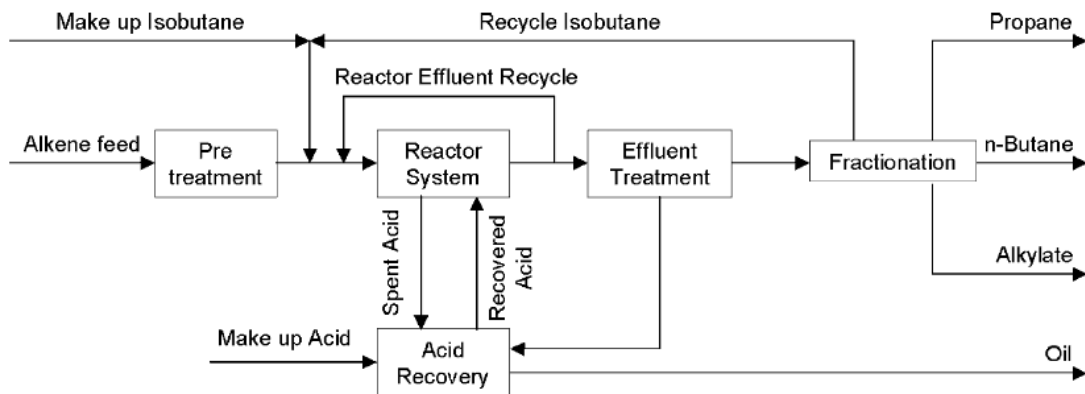


Ilustración 13. Planta Haldor T. FBA

v. EXSACT

La compañía Exelus posee un proceso constituido por dos reactores de lecho fijo con una pequeña regeneración. Las características son:

- Temperatura de operación de 50-100 °C
- Velocidad espacial de la olefina de 0.1 a 1 1/h
- Relación I/O en la composición de la alimentación de 10 a 15.

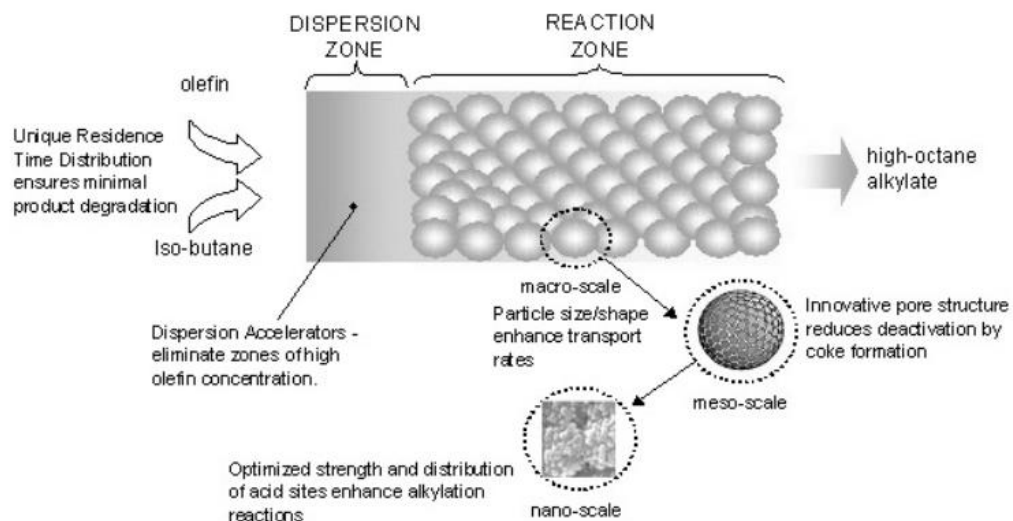


Ilustración 14. Exsact (a)

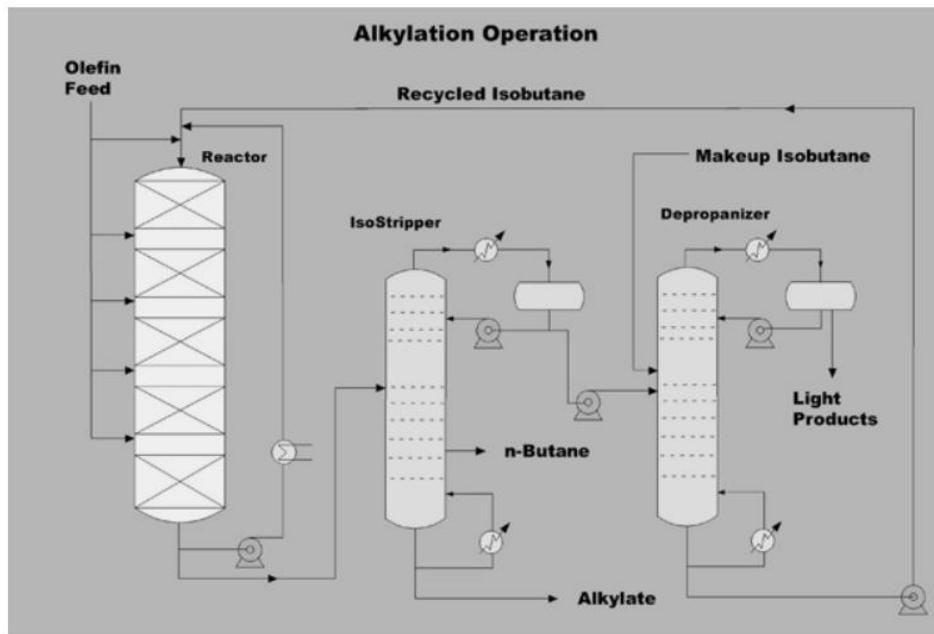


Ilustración 15. Planta Exsact (b)

vi. INALK

Se usa resina (convierte el isobuteno) o ácido sólido fosfórico (convierte el n-buteno) para polimerizar las olefinas. Es una extensión de las tecnologías de condensación y saturación de olefinas de UOP.

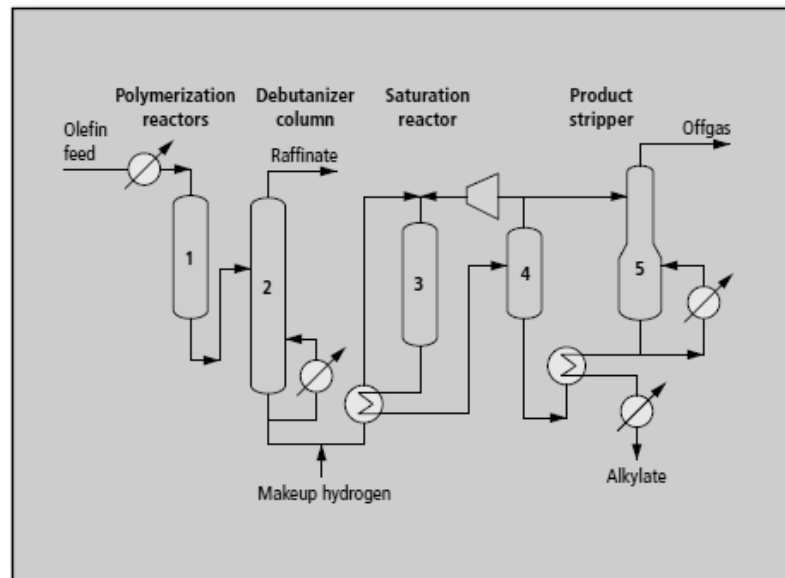


Ilustración 16. Planta Inalk

3. PROCESO KELLOGG DE ALQUILACION CON CATALIZADOR DE ACIDO SULFURICO

3. PROCESO KELLOGG DE ALQUILACIÓN CON CATALIZADOR DE ÁCIDO SULFURICO

El reactor consiste en un recipiente horizontal largo dividido en una serie de zonas de reacción equipado con un agitador cada uno. El alqueno y el isobutano recirculado son mezclados y alimentados paralelamente en todas las zonas de mezcla. El calor de reacción es eliminado por evaporación de isobutano y propano procedente de la reacción, por lo que el enfriamiento en este proceso no es necesario. Los vapores son enviados a la sección de refrigeración donde son comprimidos, condensados y recirculados al reactor como refrigerante. Para eliminar el exceso de propano se usa una despropanizadora. Las condiciones de operación son:

- Velocidades espaciales para el alqueno de 0.1 h^{-1} .
- Temperatura de reacción de entorno a 278K (66.33 F).
- Ácido gastado al 90-92 % en peso.
- Concentración isobutano en la fase de hidrocarburos entre el 50-70% en volumen.

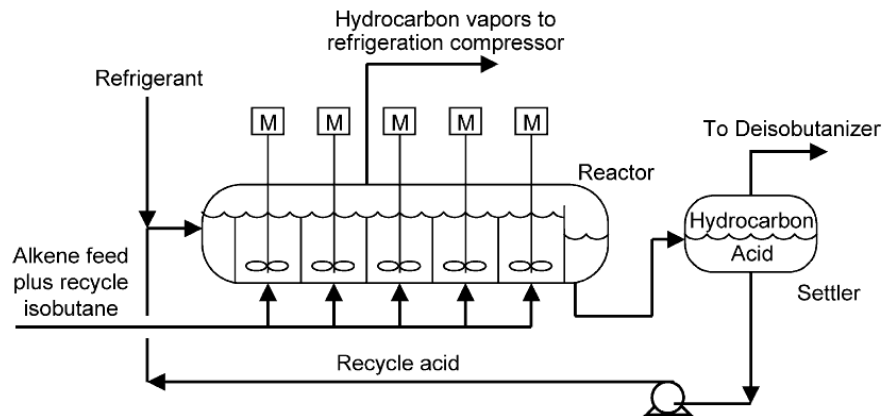


Ilustración 17. Reactor Kellogg

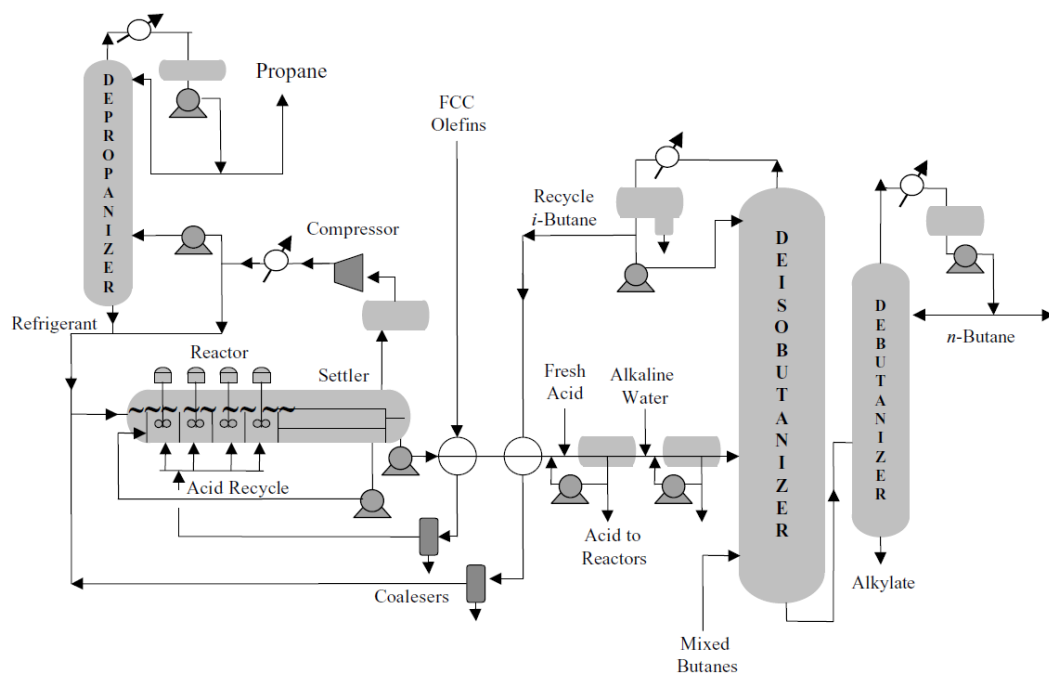


Ilustración 18. Planta Kellogg

A. TERMODINAMICA Y CINETICA DE LAS REACCIONES

En la alquilación, en el reactor los hidrocarburos están en forma de gotas y son dispersados en una fase de H_2SO_4 . El isobutano y el buteno son transferidos en una interfase a través de dos líquidos inmiscibles. La velocidad de este paso depende del agitador y su velocidad, determinando el tamaño de la gota y su patrón de flujo interno además del área interfacial. Las reacciones químicas se dan en torno a la interfase y se asume que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de reactivos y de tipo Arrhenius para la dependencia con la temperatura:

$$r_1 = \varphi k_{10} e^{-\frac{E_{a,1}}{RT}} C_A C_B$$

$$r_2 = \varphi k_{20} e^{-\frac{E_{a,2}}{RT}} C_A C_P$$

Siendo sus valores los siguientes:

Parámetro	(1)	(2)
Factor pre-exponencial ($m^3/kmol \cdot s$)	$1,62 \cdot 10^9$	$4,16 \cdot 10^{12}$
Energía de Activación (kJ/kmol)	$6,5 \cdot 10^4$	$8,1 \cdot 10^4$
Calor de reacción (kJ/kmol)	-90722	-65133

Tabla 1. Parámetros cinéticos y termodinámicos

Consideramos $\varphi = 1$. La concentración para las anteriores vienen dadas en $kmol/m^3$.

La alquilación de isobutanos con alquenos es muy exotérmica. El calor de reacción es de 75-96 kJ/mol en función del alqueno usado en la reacción.

La constante de equilibrio depende de la temperatura y del tipo de alqueno siendo para butenos:

Reacción	K_{300K}	K_{500K}
$i-C_4H_{10} + i-C_4H_8$	$1,43 \cdot 10^5$	0.617

Tabla 2. Constante de equilibrio

En general esta constante decrece con la temperatura y con la masa molecular del alqueno. Esto explica en parte la necesidad de operar a bajas temperaturas en fase líquida. Una segunda razón es evitar las reacciones de polimerización competitivas.

B. SISTEMA DE REACCION

i. TIPO Y NUMERO DE REACTORES, JUSTIFICACION TECNICA

En la simulación usamos tres reactores adiabáticos (no hay eliminación de calor de los reactores) tipo CSTR en serie, ya que en el proceso real sería un recipiente largo con múltiples compartimentos en el que el fluido va de uno a otro. Cada compartimento es agitado fuertemente para el buen contacto entre la fase ácida y la fase líquida orgánica. El reactor se llena hasta la mitad y las reacciones tienen lugar en fase líquida.

Un CSRT suele utilizarse para el desarrollo de reacciones en fase líquida (en sistemas gaseosos es raro).

Se introduce un caudal constante de reactivos sin variación de densidad (durante la operación) de forma que el producto tenga un caudal volumétrico igual al de alimento consiguiéndose una buena uniformidad del mismo con una agitación adecuada.

El control de temperatura no es complicado debido a la constancia de la temperatura evitando la aparición de puntos calientes o fríos en el reactor.

El proceso industrial en el que operan los CSTR obligan a operar a concentraciones elevadas para su rentabilidad.

ii. CONDICIONES DE OPERACION (P Y T), EXCESO DE REACTIVO, JUSTIFICACION

Las condiciones de operación para estos reactores son de una presión cercana a 2.99 bar operando adiabáticamente, resultando una temperatura cercana a los 298 K. Temperaturas por debajo de 277K inhiben la separación del ácido de la fase del hidrocarburo. Si la temperatura se excede de los 291 K, la reacción de polimerización domina aumentando el consumo de ácido y disminuyendo el octanaje del alquilato.

Según Mestre Beltrán, 2001:

"La uniformidad de concentración en los CSTR tiene un inconveniente de que si se desea una conversión elevada, como la concentración de salida es igual a la existente en el interior del reactor, es preciso operar a velocidades de reacción muy pequeñas cuando X es elevada (ya que r disminuye cuando X aumenta), por lo que se requieren volúmenes de reacción muy grandes (salvo en reacciones autocatalíticas donde las consideraciones son diferentes)."

Una posible solución es la de poner en serie unos tanques de mezcla perfecta de igual y pequeño tamaño que permitan ahorrar volumen y conseguir una alta conversión.

En sistemas donde se realizan reacciones múltiples, como es nuestro caso, interesa obtener la máxima selectividad del producto principal (isooctano), por ello es mejor usar una batería de CSTR en serie a un solo reactor. Para esto necesitamos la reacción que se da entre el isooctano y el 1-buteno para dar dodecano sea mínima. Esto lo conseguimos de tres formas, por una parte que la relación de isobutano/isooctano sea lo mayor posible, que la concentración de 1-buteno sea la menor posible y que la temperatura sea baja. Lo

primero lo conseguimos con una gran recirculación de isobutano procedente de la desisobutanizadora, de esta forma obtenemos un gran exceso de isobutano en la sección de reacción. Con esto conseguimos que:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{k_1 \cdot c_{isobutano}}{k_2 \cdot c_{isooctano}} \gg 1$$

Lo segundo lo conseguimos dividiendo la corriente de alimentación en varias de forma que pequeñas cantidades de 1-buteno reaccionen en cada reactor. La temperatura debe ser baja debido a que la energía de activación es mayor en la reacción indeseada que la deseada y por ello temperaturas bajas favorecen la reacción deseada para producir isooctano.

Los distintos reactores pueden operar a diferente temperatura y es posible introducir alimento nuevo en cada reactor, de modo que modificando la temperatura y la concentración se pueda dirigir la evolución del proceso en la forma que convenga.

Si se usa un reactor grande, la temperatura puede ser menor, mejorando la selectividad mientras que la conversión de olefinas es la misma. Sin embargo, a menor temperatura significa menor presión en el reactor porque los reactores operan en el punto de burbuja.

iii. AUTORREFRIGERACION

La reacción es exotérmica y el calor de reacción es eliminado por vaporización parcial del líquido que entra en los reactores. De esta forma no es necesaria una refrigeración directa de los mismos como en el proceso Stratco.

C. SISTEMA DE SEPARACION Y RECIRCULACION

i. JUSTIFICACION Y DESCRIPCION

De los tres reactores autorefrigerados del sistema salen dos corrientes, una en forma de vapor y otra en forma de líquido. La corriente en forma de vapor es comprimida para facilitar la condensación posterior, poseyendo una cantidad de propano (10%, inerte de la alimentación a la unidad de alquilación) que debe ser eliminada del sistema. Posee en su mayoría isobutano (80%). Para ello es necesario el uso de una columna llamada despropanizadora. En ella es separada el propano del isobutano. Esta separación es relativamente fácil (resultando una relación de reflujo baja) y se caracteriza porque el caudal del destilado (propano) es mucho menor al caudal de la alimentación. Por el otro lado sale una corriente líquida del tercer reactor, constituida principalmente por isobutano (80%), hacia otra columna, la desisobutanizadora, donde el isobutano (un 90%) es recirculado de nuevo hacia el reactor. Aquí la separación del isobutano del n-butano es más dificultosa que en caso anterior necesitándose una relación de reflujo más alta, una columna de destilación grande y un caudal de destilado elevado comparado con el caudal de alimentación a la misma.

Los componentes que están involucrados en el sistema de separación, son, de mayor a menor volatilidad, el propano, isobutano, n-butano, 1-buteno, isooctano y dodecano. De esta forma vemos que los componentes llave ligeros y pesados, son respectivamente, en la despropanizadora el propano y el isobutano.

ii. CONDICIONES DE OPERACION

Las condiciones de operación de las columnas de destilación son las siguientes:

DESROPANIZADORA

Las especificaciones de la alimentación son de un 12% en propano y un 84 % en isobutano . El destilado estará formado por propano en un 95%. Para determinar una presión aproximada de operación supondremos que el agua de refrigeración que pasa por el condensador es de 25 °C y que la temperatura del condensador es de 50 °C. De esta forma y mediante tablas de vapor se encuentra una valor para esta presión:

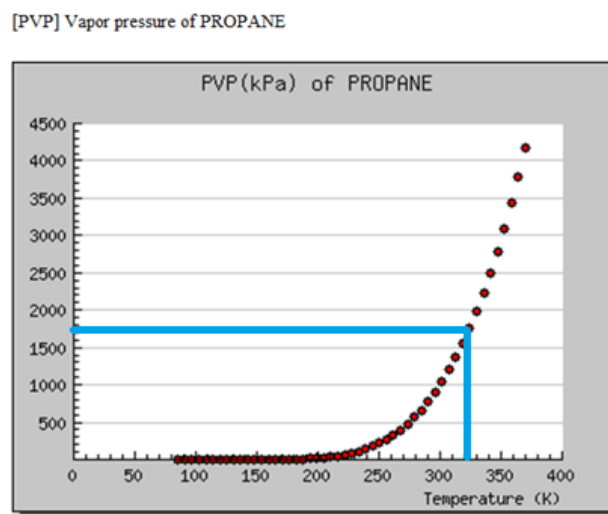


Ilustración 19. Propano

En este caso es de 17.5 bar.

La relación de reflujo se calculará en un apartado posterior.

DESILOBUTANIZADORA

La alimentación estará formada por un 86% de isobutano, 6% de n-butano, 3% isooctano y 0.2% en dodecano. En el destilado saldrá un 90% de isobutano.

Supondremos las mismas condiciones para el agua de refrigeración y el condensador que en el apartado anterior, pero en este caso para el isobutano, para calcular la presión de diseño.

[PVP] Vapor pressure of ISOBUTANE

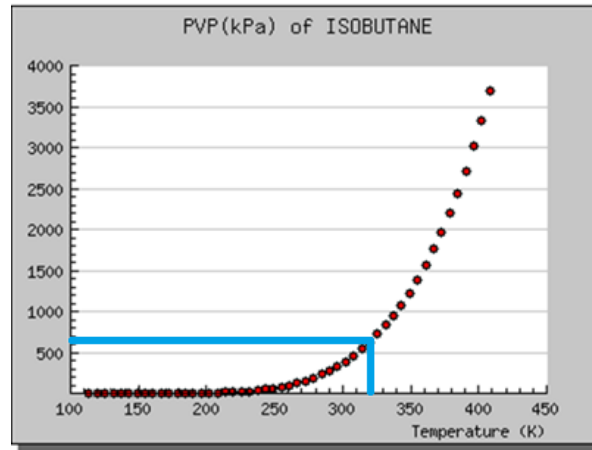


Ilustración 20. Isobutano

Siendo en este caso de 6.5 bar.

D. DIAGRAMA DE FLUJOS DE PROCESO

El diagrama de flujos del proceso de alquilación que vamos a simular es el siguiente:

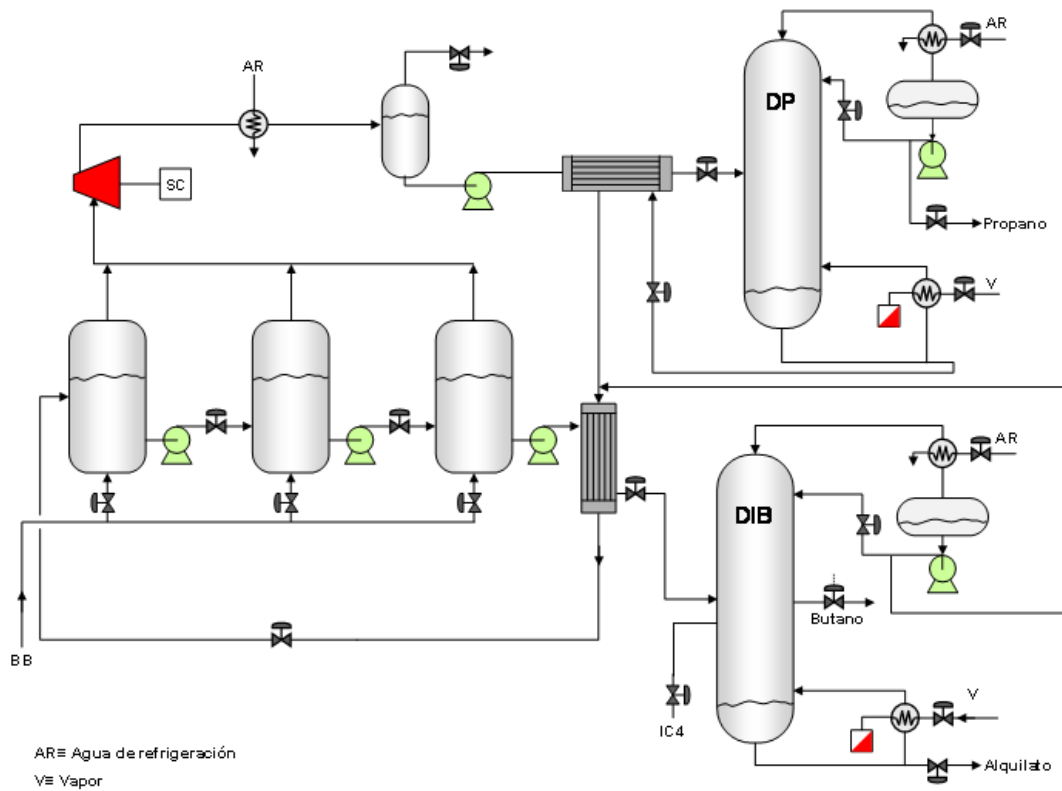


Ilustración 21. Esquema Proceso Kellogg

4. DISEÑO BASICO DEL PROCESO

4. DISEÑO BÁSICO DEL PROCESO

A. BASES DE DISEÑO

La producción de una planta de alquilación por el proceso Kellogg simplificado, expuesto en apartados anteriores, es de aproximadamente 19000 Tn/año de isooctano (supuesto funcionamiento de la planta de unos 360 días). Las materias primas necesarias están constituidas por isobutano y 1-buteno, aunque en el proceso también nos encontraremos inertes como propano y n-butano. Estas materias primas entrarán en dos corrientes (20% de isobutano, 50% 1-buteno, 5% propano y 25% n-butano), al proceso, una de ellas se bifurcará en tres corrientes hacia los tres reactores, mientras que la otra entrará a la desisobutanizadora (50% isobutano, 5% propano y 45 % n-butano).

B. ESTRUCTURA ENTRADA SALIDA

A partir del balance global (ver figura), mediante su selectividad (0.95) y su producción podemos obtener la cantidad de materias primas que necesitamos para la correcta operación de la planta:

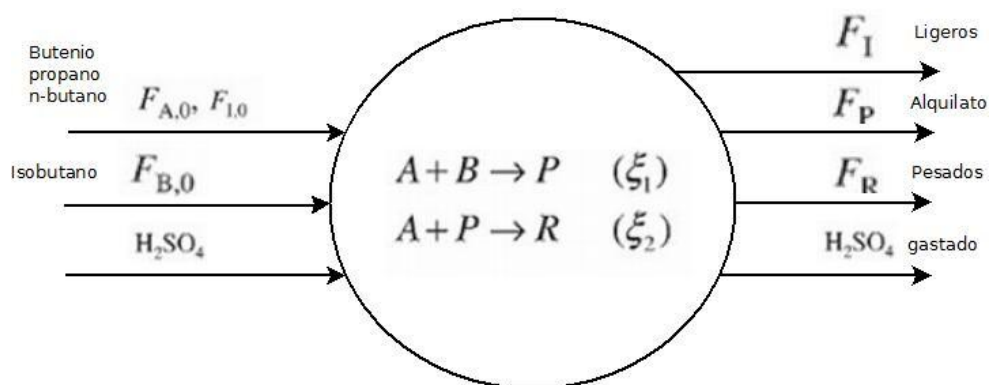


Ilustración 22. Balance de materia

Una forma de relacionar la corriente de entrada de buteno (A) al sistema con la corriente producto de isooctano (P) es mediante su selectividad:

$$F_{A0} = \frac{F_p}{\sigma_{P/A}} = \frac{F_p}{0.95}$$

Teniendo en cuenta que el peso molecular del isooctano es de 114.2 g/mol y que funcionamos 360 días al año se llega que la producción molar del mismo es de:

$$(19000 \text{ Tn/año}) \cdot (10^6 \text{ kg/Tn}) / (114.2 \text{ g/mol}) \cdot (10^{-3} \text{ kmol/mol}) \cdot (1 \text{ año}/360 \text{ días}) \cdot (1 \text{ día}/24 \text{ h}) = 19.26 \text{ kmol/h}$$

Con este resultado y la relación anterior llegamos a que la cantidad de 1-buteno que se necesita en el proceso es de:

$$F_{A0} = \frac{19.26 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}}{0.95} = 20.28 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

Su peso molecular es de 56.11 g/mol por lo que pasados a unidades másicas:

$$(20.28 \text{ kmol/h}) \cdot (10^3 \text{ mol/kmol}) \cdot (56.11 \text{ g/mol}) \cdot (10^{-3} \text{ kg/g}) = 1138 \text{ kg/h}$$

Mediante un balance podemos obtener tanto la cantidad de isobutano (B) como el de dodecano (R) en la salida del alquilato junto al isooctano:

$$F_{A0} = \xi_1 + \xi_2$$

$$F_{B0} = \xi_1$$

$$F_p = \xi_1 - \xi_2$$

$$F_R = \xi_2$$

$$F_I = F_{I0}$$

De estas ecuaciones obtenemos:

$$F_{B0} = \xi_1 = \frac{1}{2}(F_{A0} + F_p) = \frac{1}{2}(1 + \sigma_{P/A})F_{A0}$$

$$F_R = \xi_2 = \frac{1}{2}(F_{A0} - F_p) = \frac{1}{2}(1 - \sigma_{P/A})F_{A0}$$

$$F_{B0} = \frac{1}{2}(1 + 0.95) \cdot 20.28 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} = 19.773 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

Sabiendo que el peso molecular del isobutano es de 58.1 g/mol obtenemos la cantidad en unidades másicas del mismo:

$$(19.773 \text{ kmol/h}) \cdot (10^3 \text{ mol/kmol}) \cdot (58.1 \text{ g/mol}) \cdot (10^{-3} \text{ kg/g}) = 1148.8 \text{ kg/h}$$

$$F_R = \frac{1}{2}(1 - 0.95) \cdot 20.28 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} = 0.507 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

Haciendo lo mismo y con peso molecular para el dodecano de 170.34 g/mol:

$$(0.507 \text{ kmol/h}) \cdot (10^3 \text{ mol/kmol}) \cdot (170.34 \text{ g/mol}) \cdot (10^{-3} \text{ kg/g}) = 86.3 \text{ kg/h}$$

C. DISEÑO BASICO DEL SISTEMA DE REACCION (VOLUMEN)

Para la determinación aproximada del volumen de cada reactor supondremos que se genera en cada uno de ellos 1/3 de la producción.

$$P_{ic8} \cdot \frac{1}{3} = R_{ic8}$$

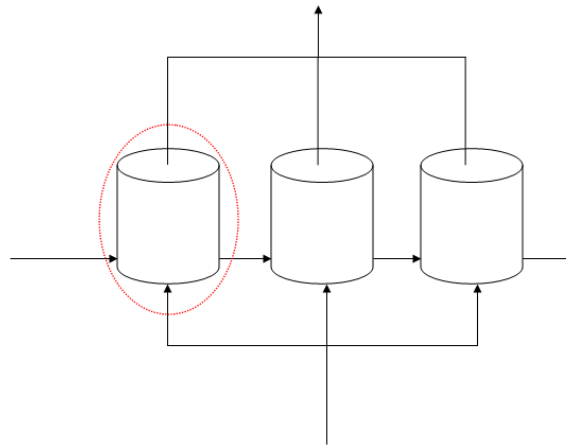


Ilustración 23. Reactores

De bibliografía nos dan la selectividad del isooctano respecto al buteno del proceso, siendo de $S=0.95$. De esta podemos obtener generación de dodecano:

$$0.95 = \frac{R_{ic8}}{R_{ic8} + R_{c12}}$$

A partir de este podemos calcular el volumen del reactor a partir de la velocidad de reacción del dodecano:

$$R_{c12} = k_2 c_{ic8} c_{c4} = V$$

Siendo:

$$k_2 = k_{20} e^{-\frac{E_{a,2}}{RT}}$$

Por lo que debemos tener como datos tanto la producción de isooctano como la concentración de isooctano, isobutano y buteno en el reactor, además de la temperatura del mismo. Estos están dados como caudales molares:

$$m_{ic8} = \frac{R_{ic8} \text{ lbmol}}{h} = 19.26 \text{ Kmol/h}$$

$$m_{c4} = 3.63 \frac{\text{Kmol}}{h}$$

$$m_{ic4} = 907 - 1270 \frac{\text{Kmol}}{h}$$

La concentración molar la calculamos suponiendo una densidad molar constante de:

$$c_T = 9610 \text{ mol/m}^3$$

Si el caudal total es:

$$m_T = \sum m_i = 19.26 + 3.63 + m_{ic4} = 22.89 + m_{ic4}$$

De esta forma tenemos las siguientes concentraciones:

$$c_{ic8} = \frac{m_{ic8}}{m_T} \cdot c_T$$

$$c_{c4^=} = \frac{m_{c4^=}}{m_T} \cdot c_T$$

$$c_{ic4} = \frac{m_{ic4}}{m_T} \cdot c_T$$

Si imponemos la temperatura en el reactor tenemos un sistema de ecuaciones en el que hay una variable más, que ecuaciones, por lo que se puede hacer un estudio paramétrico del mismo en función de la concentración de isobutano. Para ello se hará uso del software EES (Engineering Equation Solver, ver anexo correspondiente), dándonos la siguiente tabla paramétrica (m_A se refiere al isobutano) para distintas temperaturas de operación en el reactor (60-70 F).

m_A (Kmol/h)	VOLUMENES EN M ³					
	T=60	T=62	T=64	T=66	T=68	T=70
907	4,57	4,01	3,53	3,10	2,73	2,41
947	4,98	4,37	3,84	3,38	2,98	2,62
987	5,40	4,75	4,17	3,67	3,23	2,85
1028	5,85	5,14	4,52	3,97	3,50	3,09
1068	6,31	5,54	4,87	4,29	3,78	3,33
1108	6,79	5,97	5,24	4,61	4,06	3,58
1148	7,29	6,40	5,63	4,95	4,36	3,85
1189	7,81	6,86	6,03	5,30	4,67	4,12
1229	8,34	7,33	6,44	5,67	4,99	4,40
1270	8,89	7,81	6,87	6,04	5,32	4,69

Tabla 3. Volúmenes vs Temperatura reacción

Y en forma de gráficos:

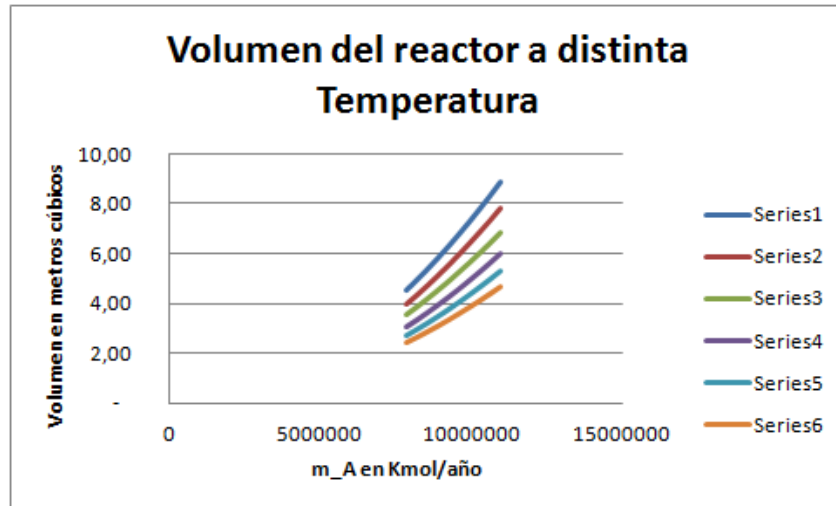


Ilustración 24. Volumen de reactor. Serie 1 = 60 F,..., serie 6=70 F

Rondando los volúmenes entre los 2 m³ y los 9 m³

En el anexo III está el sistema de ecuaciones para el cálculo del volumen de reactor mediante el software EES (Engineering Equation Solver versión 8.904).

D. DISEÑO DEL SISTEMA DE SEPARACION (NUMERO DE ETAPAS Y DIAMETRO)

En este apartado calcularemos el número de etapas mínimo mediante la ecuación de Fenske y el reflujo mínimo mediante el método de Underwood. Teniendo en cuenta que el reflujo óptimo en una planta es de 1.2 a 2 veces el reflujo mínimo podemos estimar la altura de la columna mediante las ecuaciones numéricas de Gilliland o las de Eduljee. Se determinará el plato de alimentación mediante la ecuación de Kirkbridge. Además se hará lo mismo con el diámetro de la columna mediante la ecuación de Heaven.

Para ello partiremos de datos esenciales como son la composición de alimentación, del destilado y del residuo, además del valor de las volatilidades relativas. En cuanto a estas últimas tenemos sus valores (ver anexo II):

Componente	Despropanizadora		Desisobutanizadora		
	"K-Values"	Volatilidad relativa	"K-Values"	Volatilidad relativa	
Isobutano _{CP}	0.63	1	Isobutano _{CL}	3.525	1.28
Propano _{CL}	1.54	2.44	Propano	7.726	2.81
n-butano	0.47	0.74	n-butano _{CP}	2.744	1
Isooctano	0.02277	0.036	Isooctano	0.198	0.07
Dodecano	0.00019	0.0003	Dodecano	0.0045	0.0016
1-buteno	0.317	0.5	1-buteno	1.9	0.69

Tabla 4. Volatilidades relativas

Número mínimo de etapas

El número mínimo de etapas está determinado por la ecuación de Fenske:

$$N_{min} = \ln S / \ln \left(\alpha_{LK/HK} \right)_{AV}$$

Siendo:

$$S = \left(x_{LK} / x_{HK} \right)_D \left(x_{HK} / x_{LK} \right)_B$$

$$\left(\alpha_{LK/HK} \right)_{AV} = \sqrt[N]{\alpha_{LK/HK,1} \cdot \alpha_{LK/HK,2} \cdots \alpha_{LK/HK,N}}$$

Donde:

S= parámetro de separación

HK=Componente llave pesado

LK=Componente llave ligero

α = volatilidades

N_{min} = Número de platos mínimo

Estando la volatilidad relativa evaluada a la temperatura media entre cabeza y fondos de la columna.

Un criterio para saber si la aproximación es correcta es que:

$$\frac{\alpha_{top} - \alpha_{bot}}{\alpha_{top} + \alpha_{bot}} \leq 0.1 \ln \frac{\alpha_{top} + \alpha_{bot}}{2}$$

Reflujo mínimo. Método de Underwood

Este método resuelve una ecuación que relaciona la composición del alimento, la condición térmica del alimento y la volatilidad relativa a temperatura media de la columna por un factor θ . Este factor es sustituido en una segunda ecuación que relaciona el reflujo mínimo, la volatilidad relativa y la composición del destilado.

$$\sum_{j=1}^R \frac{\alpha_j z_j}{\alpha_j - \theta} = 1 - q$$

Que es resuelta por prueba y error y sustituido el valor ($\alpha_{LK} < \theta < \alpha_{HK}$) en la siguiente:

$$\left(\frac{L}{D} \right)_{min} + 1 = \sum_{j=1}^R \frac{\alpha_j x_{Dj}}{\alpha_j - \theta}$$

Ecuaciones numéricas de Gilliland

$$X = \frac{R - R_{min}}{R + 1}$$

$$Y = \frac{N - N_{min}}{N + 1}$$

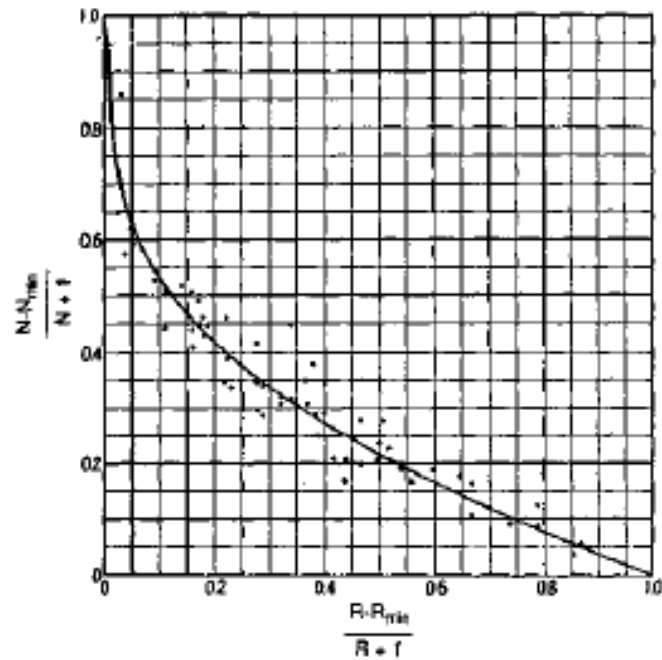


Ilustración 25. Método de Underwood (a)

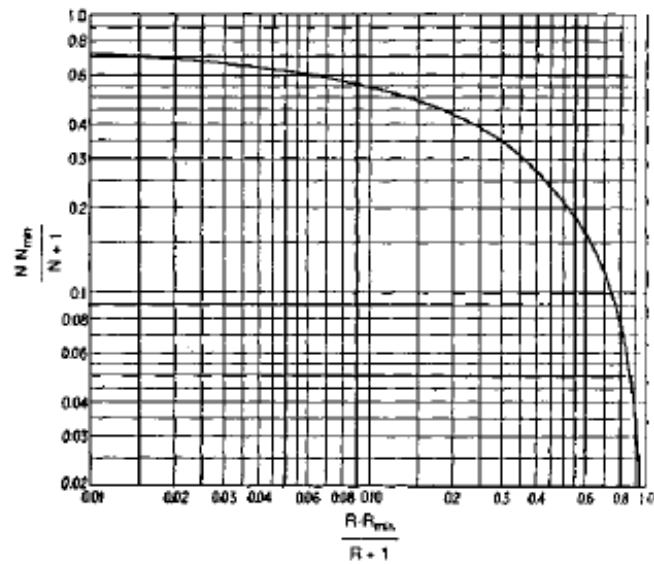


Ilustración 26. Método de Underwood (b).

Relación de X, Y de Eduljee

$$Y = 0.75(1 - X^{0.5668})$$

Ecuación de Kirkbridge

Se parte de la ecuación de Fenske para determinar el número de etapas mínimo en la sección inferior de la columna ($N_{min,S}$):

$$N_{min} = \ln S_S / \ln(\alpha_S)_{AV}$$

Siendo:

$$S = \left(\frac{z_{LK}}{z_{HK}} \right) \left(\frac{x_{HK}}{x_{LK}} \right)_B$$

$$\frac{N_S}{N_{min,S}} = \frac{N}{N_{min}}$$

La ecuación Kirkbridge:

$$\frac{N_R}{N_S} = \left[\frac{z_{HK}}{z_{LK}} \left(\frac{x_{B,LK}}{x_{D,HK}} \right)^2 \frac{B}{D} \right]^{0.206}$$

Ecuaciones de Heaven para diámetro de las columnas:

Diámetro columna D_c :

$$D_c = \left[\left(\frac{4}{\pi V} \right) D(R+1) 22.2 \left(\frac{T_{DV}}{273} \right) \left(\frac{1}{P} \right) \left(\frac{1}{3600} \right) \right]^{1/2}$$

Donde:

$$V = 0.761 \left(\frac{1}{P} \right)^{1/2}$$

D_c : diámetro de la columna en m

D: flujo de destilado en Kgmol/h

R: Relación de Reflujo

T_{DV} : temperatura de rocío del vapor en el condensador en K

P: presión columna en atm

i. COLUMNA DESPROPANIZADORA

Los datos de composición aproximada son:

	Alimentación (%)	Destilado (%)	Residuo (%)
Caudal (Kmol/h)	224	3.8	220.2
Temperatura (K)		321	
Presión(atm)		14.965	
Isobutano _{CP} %	84.1	6	86
1-buteno %	0.3	0	---
Dodecano %	0	0	0
Propano _{CL} %	12	94	10
n-butano %	3.5	0	---
Isooctano %	0	0	0
Tabla 5. Despropanizadora			

Reflujo mínimo mediante el método de Underwood (se usan los valores de composición de la alimentación):

$$q = 1 \text{ (líquido)}$$

$$\frac{\alpha_{cl}x_{cl,a}}{\alpha_{cl} - \theta} + \frac{\alpha_{cp}x_{cp,a}}{\alpha_{cp} - \theta} + \dots + \frac{\alpha_i x_i}{\alpha_i - \theta} = 1 - q$$

$$\frac{2.44 \cdot 0.12}{2.44 - \theta} + \frac{1 \cdot 0.841}{1 - \theta} + \frac{0.5 \cdot 0.003}{0.5 - \theta} + \frac{0.74 \cdot 0.035}{0.74 - \theta} = 0$$

$$\theta = 2.07$$

A continuación este valor de θ se sustituye en la siguiente ecuación:

$$\frac{\alpha_{cl}x_{cl,D}}{\alpha_{cl} - \theta} + \frac{\alpha_{cp}x_{cp,D}}{\alpha_{cp} - \theta} + \dots + \frac{\alpha_i x_{i,D}}{\alpha_i - \theta} = R_{min} + 1$$

$$\frac{2.44 \cdot 0.94}{2.44 - 2.07} + \frac{1 \cdot 0.06}{1 - 2.07} = R_{min} + 1$$

$$R_{min} = 5.14$$

Número de etapas mínima mediante ecuación de Fenske:

$$n + 1 = \frac{\log \left\{ \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}} \right)_D \left(\frac{x_{cp}}{x_{cl}} \right)_R \right\}}{\log(\alpha_{cl,cp})_{promedio}} = \frac{\log \left\{ \left(\frac{0.94}{0.06} \right)_D \left(\frac{0.86}{0.10} \right)_R \right\}}{\log \left(\frac{1 + 2.44}{2} \right)_{promedio}} = 9$$

$$n=8$$

Numero de etapas reales mediante las ecuaciones numéricas de Gilliland

Tomaremos la media recomendada respecto al reflujo mínimo para el reflujo óptimo:

$$R = \frac{1.2 + 2}{2} R_{min} = 1.6 \cdot R_{min}$$

$$R = 1.6 \cdot 5.18 = 8.2$$

$$X = \frac{R - R_{min}}{R + 1} = \frac{8.2 - 5.14}{8.2 + 1} = 0.33$$

De aquí obtenemos un valor de $Y=0.3$

$$0.35 = \frac{N - 8}{N + 1}$$

Por lo que $N=13$

Ecuación de Eduljee

$$Y = 0.75(1 - 0.3^{0.5668}) = 0.37$$

$$0.37 = \frac{N - 8}{N + 1}$$

$$N=13$$

Ecuación de Fenske y de Kirkbridge

$$S = (0.12/0.841)^{(0.86/0.10)}_B = 1.28$$

$$\alpha_S = \sqrt{1 \cdot 2.44} = 1.56$$

$$N_{min} = \frac{\ln 1.28}{\ln 1.56} = 0.46$$

Teniendo en cuenta que el número mínimo de etapas es 8 y que el número teórico es 13:

$$\frac{N_S}{0.56} = \frac{12}{8}$$

$$N_S = 0.84$$

$$N_R = 13 - 0.84 = 12.16$$

Usando la ecuación de kirkbridge:

$$\frac{N_R}{N_S} = \left[\frac{0.841}{0.12} \left(\frac{0.10}{0.06} \right)^2 \frac{220.2}{3.8} \right]^{0.206} = 4.25$$

$$N_S = \frac{1}{5.25} \cdot 13 = 2.47$$

$$N_R = 13 - 2.47 = 10.53$$

Dando , por tanto valores parecidos por los dos métodos

Ecuaciones de Heaven:

$D=3.8 \text{ Kmol/h}$

$R=10$

$T_{DV}=321 \text{ K}$

$P=14.965 \text{ atm}$

$V=0.19672$

$D_c=0.369 \text{ m}$

ii. COLUMNA DESISOBUTANIZADORA

Los datos de composición aproximada son:

Caudal (Kmol/h)	731	709	46.5
Temperatura (K)		321	
	Alimentación (%)	Destilado (%)	Alquilato(%)
Isobutano _{CL}	84.9	90.5	2.73
1-buteno	0.19	0.2	0.10
Dodecano	0.19	0	3.2
Propano	4.7	5	0
n-butano _{CP}	7.3	4.3	51.47
Isooctano	2.7	0	42.6

Tabla 6. Desisobutanizadora

Número de etapas mínima mediante ecuación de Fenske:

$$n + 1 = \frac{\log \left\{ \left(\frac{x_{cl}}{x_{cp}} \right)_D \left(\frac{x_{cp}}{x_{cl}} \right)_R \right\}}{\log(\alpha_{cl,cp})_{promedio}} = \frac{\log \left\{ \left(\frac{0.905}{0.043} \right)_D \left(\frac{0.514}{0.027} \right)_R \right\}}{\log \left(\frac{1 + 1.28}{2} \right)_{promedio}} = 46$$

$n=45$

Numero de etapas reales mediante las ecuaciones numéricas de Gilliland

Número de etapas reales

Tomaremos como criterio de diseño que $N = 2 \cdot N_{min}$, de esta forma $N= 90$. Mediante las ecuaciones de Gilliland sacaremos el valor de Y y de este mediante las gráficas de este método X, y por tanto la relación de reflujo.

$$\frac{2 \cdot N_{min} - N_{min}}{2 \cdot N_{min} + 1} = \frac{90 - 45}{90 + 1} = 0.495$$

De modo que :

$$X = \frac{R - R_{min}}{R + 1} = 0.163$$

Si suponemos que:

$$R = \frac{1.2 + 2}{2} R_{min} = 1.6 \cdot R_{min}$$

Entonces:

$$\frac{1.6 \cdot R_{min} - R_{min}}{1.6 \cdot R_{min} + 1} = 0.163$$

$$R_{min} = 0.48$$

$$R = 0.77$$

Ecuación de Fenske y de Kirkbridge

$$S = \left(\frac{0.849}{0.073} \right)_Z \left(\frac{0.514}{0.027} \right)_B = 221.4$$

$$\alpha_S = \sqrt{1 \cdot 1.28} = 1.13$$

$$N_{min} = \frac{\ln 221.4}{\ln 1.13} = 44$$

Teniendo en cuenta que el número mínimo de etapas es 45 y que el número teórico es 90:

$$\frac{N_S}{44} = \frac{90}{45}$$

$$N_S = 88$$

$$N_R = 90 - 88 = 2$$

Ecuación de Heaven:

D=684.348 kmol/h

R=0.246

T_{DV}=321 K

P=6.462 atm

V=0.29935

D_c=2.02 m =6.61 ft

E. DISEÑO RESTO DEL PROCESO

i. INTERCAMBIADORES DE CALOR

Debido a que el principal componente de las corrientes es el isobutano supondremos que sólo están compuestas por este. El coeficiente de transferencia global (*U*) para los intercambiadores (Aspen plus):

$$U = 850 \frac{W}{m^2 K}$$

El valor de la C_p y el peso molecular del isobutano son:

$$C_p = 2366 \frac{J}{Kg \cdot K}$$

$$P_M = 58.1 \frac{g}{mol}$$

INTERCAMBIADOR DE CALOR PREVIO A LA DESPROPANIZADORA

DATOS:

	Kelvin		Kmol/h
Temperatura entrada corriente caliente	355	Corriente de entrada caliente	220
Temperatura salida corriente caliente	327	Corriente de entrada fría	224
Temperatura entrada corriente fría	323		
Temperatura salida corriente fría	352		

Tabla 7. Intercambiador de calor

$$Q = m_c \cdot c_p \cdot (T_{C,s} - T_{C,e}) = 220 \cdot 10^3 \cdot 58.1 \cdot 10^{-3} \cdot 2366 \cdot (327 - 355) \cdot \frac{10^{-3}}{3600} = -235KW$$

Podemos calcular la DTLM como sigue:

$$DTLM = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)}$$

$$DTLM = \frac{(355 - 352) - (327 - 323)}{\ln\left(\frac{355 - 352}{327 - 323}\right)} = 3.47 K$$

Podemos determinar UA con la siguiente ecuación:

$$Q = UA \cdot DTLM$$

$$UA = \frac{235}{3.47} = 67.6 \frac{KW}{K}$$

Por lo que el Área aproximada es: 79 m²

INTERCAMBIADOR DE CALOR PREVIO A LA DESISOBUTANIZADORA

DATOS:

	Kelvin		Kmol/h
Temperatura entrada corriente caliente	320	Corriente de entrada caliente	905
Temperatura salida corriente caliente	310	Corriente de entrada fría	703
Temperatura entrada corriente fría	293		
Temperatura salida corriente fría	309		

Tabla 8. Intercambiador de calor

$$Q = m_c \cdot c_p \cdot (T_{c,s} - T_{c,e}) = 905 \cdot 10^3 \cdot 58.1 \cdot 10^{-3} \cdot 2366 \cdot (310 - 320) \cdot \frac{10^{-3}}{3600} = -346KW$$

Podemos calcular la DTLM como sigue:

$$DTLM = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)}$$

$$DTLM = \frac{(320 - 309) - (310 - 293)}{\ln\left(\frac{320 - 309}{310 - 293}\right)} = 13.78K$$

Podemos determinar UA con la siguiente ecuación:

$$Q = UA \cdot DTLM$$

$$UA = \frac{346}{13.78} = 25.1 \frac{KW}{K}$$

Por lo que el Área aproximada es: 29.5 m²

ii. EQUIPO FLASH

Primero se calculará el diámetro requerido en base a la velocidad del vapor:

$$V_{max} = \frac{F - Factor}{\sqrt{\rho_V}} = \frac{0.5}{\sqrt{1.085}} = 0.48 \frac{ft}{s}$$

El caudal volumétrico (en unidades inglesas debido a un factor que se da en unidades inglés) que deja el equipo flash es (44.526 lbmol/h)/(1.085·3600)=0.0114 ft³/s.

El área de la sección del equipo es:

$$Area = \frac{0.48}{0.0114} = 42.10 ft^2$$

Si suponemos que la relación entre la longitud y el diámetro es 2, tenemos que el diámetro de la torre es de :

$$\sqrt{4 \cdot (42.10)/\pi} = 7.32 \text{ ft}$$

Por otra parte tenemos que comprobar este diámetro con los requerimientos de la parte del líquido. El caudal volumétrico es de 870 ft³/h·1h/60 min. Tenemos 5 minutos para que el equipo flash esté lleno, por lo que el volumen del mismo será de:

$$2 \cdot 5 \cdot \frac{870}{60} = 145 \text{ ft}^3$$

Por otro lado tenemos que el volumen del equipo es:

$$V = \frac{\pi}{4} D^2 L = \frac{\pi}{4} D^2 (2D) = \frac{\pi}{4} D^3$$

Igualando ambas sale un diámetro de 5.6 ft, por lo que es menor al anterior y se escoge aquél. Por lo tanto la longitud será de 14.64 ft.

iii. VALVULAS DE REGULACION

Las válvulas operarán a una caída de presión de entorno a 1 bar para su mejor control. Sin embargo en la simulación se nos indica que la presión de entrada de la corriente tiene que ser igual a la presión interna del equipo, por lo que se tendrá que amoldar a dicha circunstancia. La abertura de las válvulas será del 50% y dependiendo de la función de la misma será para aire para abrir o cerrar.

5. SIMULACION ESTACIONARIA DEL PROCESO

5. SIMULACION ESTACIONARIA DEL PROCESO

A. ELECCION DEL METODO TERMODINAMICO

El método termodinámico usado en la simulación es el CHAO-SEADER. Se caracteriza por poderse usar en procesos de refinado del petróleo como es nuestro caso.

El método termodinámico CHAO-SEADER fue desarrollado para sistemas que contienen hidrocarburos y gases ligeros, tales como el dióxido de carbono o el sulfuro de hidrógeno, con la excepción del hidrógeno (para este caso se usa el método GRAYSON). EL método termodinámico CHAO-SEADER es predictivo y puede usarse para torres de crudo, torres de vacío y parte del proceso de etileno.

Este método termodinámico se usa para estos rangos de temperatura y presión:

$$200 < T < 533K$$

$$0.5 < T_{ri} < 1.3$$

$$T_{rm} < 0.93$$

$$P < 140 atm$$

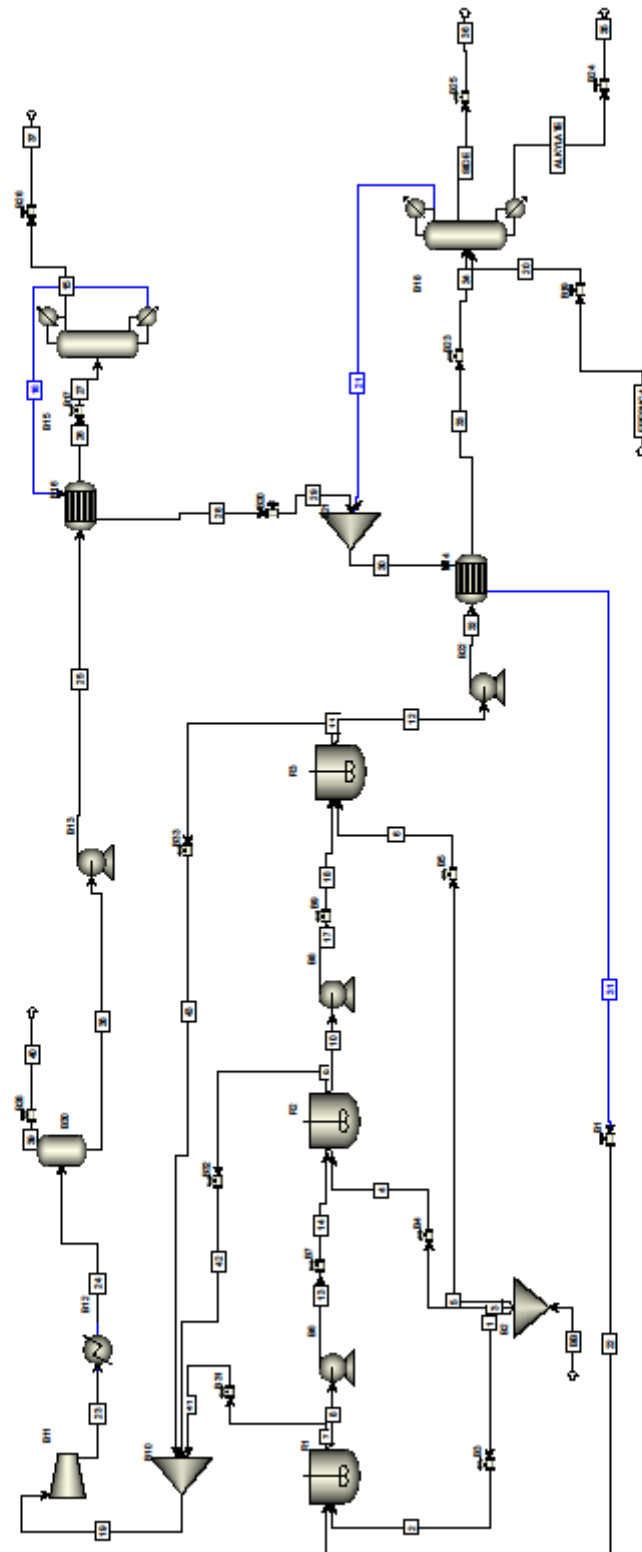
donde T_{ri} es la temperatura reducida de un componente y T_{rm} es la temperatura reducida de la mezcla.

No se usa este método para altas presiones y especialmente cerca del punto crítico de mezcla debido a comportamientos anómalos en esa región.

Este método termodinámico usa:

- La correlación de Chao-Seader para los coeficientes de fugacidad.
- El modelo Scatchard-Hildebrand para los coeficientes de actividad.
- La ecuación de estado de Redlich-Kwong para las propiedades de la fase vapor.
- La ecuación de estado de Lee-Kesler para la entalpía líquida y vapor.
- El método API para el volumen molar líquido, viscosidad y tensión superficial.
- Una serie de parámetros comunes a todos los métodos

B. DIAGRAMA DE FLUJOS COMPLETO INCLUYENDO TODO (INTERCAMBIADORES Y VALVULAS)



C. PARAMETROS DE SIMULACION

i. REACTORES Y COLUMNAS

Los datos de entrada de esta simulación en Aspen Plus vienen recogidas en la bibliografía (principalmente de Luyben, 2009) y la exponemos en la siguiente tabla.

Reactores autorefrigerados adiabáticos			
Presión: 43.4 psia	Volumen: 500 ft		
Salida de condensador , posterior al compresor			
Presión: 109 psia	Temperatura: 119 F		
Intercambiador de calor B16			
Temperatura de salida de la corriente 28: 128 F			
Despropanizadora			
Presión de cabeza: 220 psia	Relación de reflujo: 10.5	Relación molar de destilado a su alimentación: 0.01684	17 platos
Intercambiador de calor B14			
Temperatura de salida de la corriente 31: 99 F			
Desisobutanizadora			
Presión de cabeza: 95 psia	Relación de reflujo: 0.246	Relación molar de destilado a su alimentación: 0.9737	51 platos

Tabla 9. Datos del proceso (a)

Por otra parte (de Luyben, 1980) tenemos más datos de los distintos equipos que nos interesan:

Unidad			
Desisobutanizadora	Diámetro interno	(ft)	6
	Tambor de reflujo	(ft ³)	360
	Base	(ft ³)	300
Despropanizadora	Diámetro interno	(ft)	1.2
	Tambor de reflujo	(ft ³)	20
	Base	(ft ³)	100

Tabla 10. Datos del proceso (b)

ii. INTERCAMBIADORES

A continuación se calculará una serie de parámetros volumétricos para la dinámica de los intercambiadores de calor. Para ello tenemos que especificar el volumen de entrada y salida de cada lado del intercambiador teniendo en cuenta el caudal volumétrico de cada corriente y un tiempo de residencia, distinto si pasa la corriente por carcasa u por tubos, que a falta de conocimiento puede ser como sigue:

Fase	Carcasa	Tubos
Líquido/mezcla	15 minutos	5 minutos
Vapor	3 segundos	1 segundo

Tabla 11. Parámetros volumétricos

Un volumen aproximado para la entrada y salida puede ser calculado así:

$$Volumen = tiempo\ de\ residencia \cdot \frac{Caudal\ volumétrico}{2}$$

De esta forma y con los datos que nos aporta la simulación en estado estacionario llegamos a estas tablas:

(número corriente)(Caudal volumétrico en ft ³ /h)(Temperatura en F)		
Intercambiador antes de despropanizadora	Caliente (Tubos)	Fría (Carcasa)
Entrada	(16)(27553.860)(180.4)	(25)(27927.694)(121.5)
Salida	(28)(27553.860)(128)	(26)(27927.694)(173.9)
Intercambiador antes de desisobutanizadora		
Caliente(Tubos)	Fría(Carcasa)	
Entrada	(30)(114186,718)(117)	(32)(91859,855)(68.9)
Salida	(31)(114186,718)(99)	(33)(91859,855)(97.1)

Tabla 12. (número corriente)(Caudal volumétrico en ft³/h)(Temperatura en F)

(número de corriente)(Tiempo de residencia en min)		
Intercambiador antes de despropanizadora	Caliente(Tubos)	Fría(Carcasa)
Entrada	(16)(5)	(25)(15)
Salida	(26)(5)	(28)(15)
Intercambiador antes de desisobutanizadora		
Caliente(Tubos)	Fría(Carcasa)	
Entrada	(30)(5)	(32)(15)
Salida	(31)(5)	(33)(15)

Tabla 13. (número de corriente)(Tiempo de residencia en min)

(número de corriente)(Volumen en ft ³ para el dinámico)		
Intercambiador antes de despropanizadora	Caliente	Fría
Entrada	(16)(1148.07)	(25)(3490.961)
Salida	(28)(1148.07)	(26)(3490.961)
Intercambiador antes de desisobutanizadora		
Caliente	Fría	
Entrada	(30)(4757.779)	(32)(11482.481)
Salida	(31)(4757.779)	(33)(11482.481)

Tabla 14. (número de corriente)(Volumen en ft³ para el dinámico)

(número de corriente)(Volumen en m ³ para el dinámico)		
Intercambiador antes de despropanizadora	Caliente	Fría
Entrada	(16)(32.48)	(25)(98.854)
Salida	(28)(32.48)	(26)(98.854)
Intercambiador antes de desisobutanizadora		
Caliente	Fría	
Entrada	(30)(134.727)	(32)(329.41)
Salida	(31)(134.727)	(33)(329.41)

Tabla 15. (número de corriente)(Volumen en m³ para el dinámico)

iii. EQUIPO FLASH

	Equipo flash (ft)
Diámetro	7.32
Altura	14.64

Tabla 16. Equipo flash

D. CORRIENTES DE CORTE, CONVERGENCIA

Debido a que el proceso es difícil de converger y a la presencia de una corriente de recirculación se optó por el método de Broyden.

Se necesita a su vez una serie de corrientes de corte para facilitar la convergencia del proceso. Estas corrientes de corte son principalmente corrientes de recirculación del proceso, como en nuestro caso. Estás son tres, la corriente de fondos de la despropanizadora, la corriente de destilado de la desisobutanizadora, y la corriente de recirculación de isobutano. Estas serán "reconciliadas", es decir se grabaron los datos de presión, temperatura, caudal y composición, cada cierto número de iteraciones, de forma que se puede alargar el número de las mismas.

E. RESULTADOS

Una vez introducidos los datos de entrada con sus correspondientes "tear streams", tenemos una serie de resultados:

Reactor R1		
Temperatura de salida (C)	de	Tiempo de residencia vapor y líquido (s)
18.94		42.05
Reactor R2		
Temperatura de salida (C)	de	Tiempo de residencia vapor y líquido (s)
19.55		131.86
Reactor R3		
Temperatura de salida (C)	de	Tiempo de residencia vapor y líquido (s)
20.12		148.2

Bomba B6					
Potencia hidráulica (W)	Electricidad (W)	Caída de presión (bar)	Altura desarrollada (J/kg)	Eficiencia	Trabajo neto (W)
2550.6	3750.5	1.1442	204.559	0.68	3750.5
Bomba B8					
Potencia hidráulica (W)	Electricidad (W)	Caída de presión (bar)	Altura desarrollada (J/kg)	Eficiencia	Trabajo neto (W)
2456.7	3632.46	1.1442	203.6	0.676	3632.46
Bomba B22					
Potencia hidráulica (W)	Electricidad (W)	Caída de presión (bar)	Altura desarrollada (J/kg)	Eficiencia	Trabajo neto (W)
8120.26	12062.26	3.9013	691.62	0.673	12062.26
Compresor B11					
Potencia (W)	Eficiencia	Salida isentrópica de temperatura (C)			
257152	0.72	56.83			
Cooler B12					
Fracción de vapor	Calor (W)				
0.864	-252237.32				
Equipo Flash B30					
Fracción de vapor	Calor (W)				
0.001	-942350.29				
Bomba B13					
Potencia hidráulica (W)	Electricidad (W)	Caída de presión (bar)	Altura desarrollada (J/kg)	Eficiencia	Trabajo neto (W)
5668.14	10359.24	8.203	1595.28	0.54	10359.24
Intercambiador de calor B16					
Calor (W)	Area (m ²)	U (W/(m ² ·K))	DTLM (C)		
282988.7	92.22	850	3.61		
Despropanizadora B15					
Condensador					
Temperatura (C)		Calor (W)	Caudal de reflujo (Kmol/h)		
47.92		-162110.4	40.06		
Reboiler					
Temperatura (C)		Calor (W)	Caudal de reflujo (Kmol/h)		
82.43		195020.4	48.54		
Intercambiador de calor B14					
Calor (W)	Area (m ²)	U (W/(m ² ·K))	DTLM (C)		
446501.55	36.03	850	14.57		
Desisobutanizadora B18					
Condensador					
Temperatura (C)		Calor (W)	Caudal de reflujo (Kmol/h)		
47.87		-4215623.4	170.895		
Reboiler					

Temperatura (C)	Calor (W)	Caudal de reflujo (Kmol/h)
168.47	4936208.79	502

Tabla 17. Resultados

6. SISTEMA DE SIMULACION Y CONTROL

6. SISTEMA DE SIMULACION Y CONTROL

Con el SCI se evita una acumulación o pérdida continuada de masa total, masa de fase o de componentes, siendo en una planta consistente si al menos una de las corrientes de entrada o salida depende del inventario.

Dentro de una planta podemos encontrarnos con corrientes de proceso de entrada (alimentaciones), salida (productos), internas (que van de un equipo a otro), auxiliares.

Mediante válvulas de regulación, compresores o bombas podemos manipular el caudal de algunas. Los caudales (variables de entrada manipuladas) tiene que estar en torno a un punto de operación deseado, un valor constante (el régimen estacionario).

Otras variables, llamadas perturbaciones (variables de entrada impuestas), tienen efecto en este punto de operación, afectando tanto al régimen permanente como al dinámico.

Se actuara sobre las variables manipuladas para conseguir unos objetivos de control, es decir, estar en torno a un punto de operación y satisfacer unas restricciones (de seguridad o de calidad del producto), por ejemplo.

La simulación dinámica es la representación, por tanto, del estado de un proceso en función del tiempo. En este tipo de simulación los fenómenos químicos son expresados con ecuaciones diferenciales y ecuaciones algebraicas basados en principios de ingeniería. Estas ecuaciones se resuelven en el dominio del tiempo y los valores de temperatura, presión caudal y composición, así como las aberturas de las válvulas y el control del proceso se mantienen en torno a un punto de interés.

Generalmente las condiciones iniciales en el dinámico se obtienen del estado estacionario.

Muchos procesos industriales, como una parada de unidad, son dinámicos siendo casi imposible llevarlo a cabo con un proceso bajo condiciones de régimen permanente.

Para esta simulación necesitamos los datos de volumen de los equipos implicados en el proceso (reactores, torres de destilación, intercambiadores de calor y equipo flash). Tanto el volumen de los reactores como la altura y diámetro de las torres de destilación ya se calcularon en un apartado anterior.

i. INSTRUMENTACION Y CONTROL EN LA SECCION DE REACCION

Los reactores son autorrefrigerados por lo que existe en su interior una fase vapor y otra líquida. Se necesita un control de inventario sobre el caudal de vapor y líquido. Por tanto se controlará los niveles de líquido mediante la manipulación de la corriente líquida que sale del reactor y la presión de los recipientes mediante la manipulación de unas válvulas a la salida de las corrientes de vapor.

Por otra parte se tiene que controlar la temperatura del tercer reactor mediante la manipulación del trabajo en el compresor. En el reactor existe un equilibrio líquido-vapor de forma que conforme aumente la temperatura en este, aumentará la presión en el recipiente. A mayor presión, mayor velocidad en el compresor se requiere, y por tanto mayor trabajo.

ii. INSTRUMENTACION Y CONTROL DE LA SECCION DE DESTILACION

La sección de destilación está formada por una despropanizadora y una desisobutanizadora. Al igual que en la sección de reacción se tiene que realizar un control de inventario de las fases vapor y líquido:

- La presión de ambas columnas se controla mediante la eliminación de calor del condensador.
- Los niveles de líquido de ambas columnas se controlan manipulando los caudales de los fondos.
- La pureza de n-butano de la corriente de vapor lateral se controla manipulando el caudal la misma corriente.

iii. INSTRUMENTACION Y CONTROL DEL RESTO DE LA PLANTA

El equipo flash posee dos controladores uno de presión para la fase vapor y otro de nivel para la fase líquida.

La alimentación fresca a la unidad de alquilación es controlada mediante el caudal y divididos en tres partes iguales hacia los reactores. Se mide el caudal total y se lleva al controlador de caudal que manipula la válvula del primer reactor. Por otra parte la señal de caudal se envía a un multiplicador (con constante 0.3333). La señal de salida del multiplicador es el punto de consigna de los controladores de caudal que manipulan las válvulas en los dos reactores siguientes.

Se controla el caudal de la recirculación de isobutano siendo la consigna la señal procedente de un multiplicador (constante 19 en nuestro caso)

7. SIMULACION DINAMICA Y CONTROL

7. SIMULACION DINÁMICA Y CONTROL

i. TIPOS DE SIMULACIÓN DINÁMICA CON ASPEN: FLOW DRIVEN Y PRESSURE DRIVEN

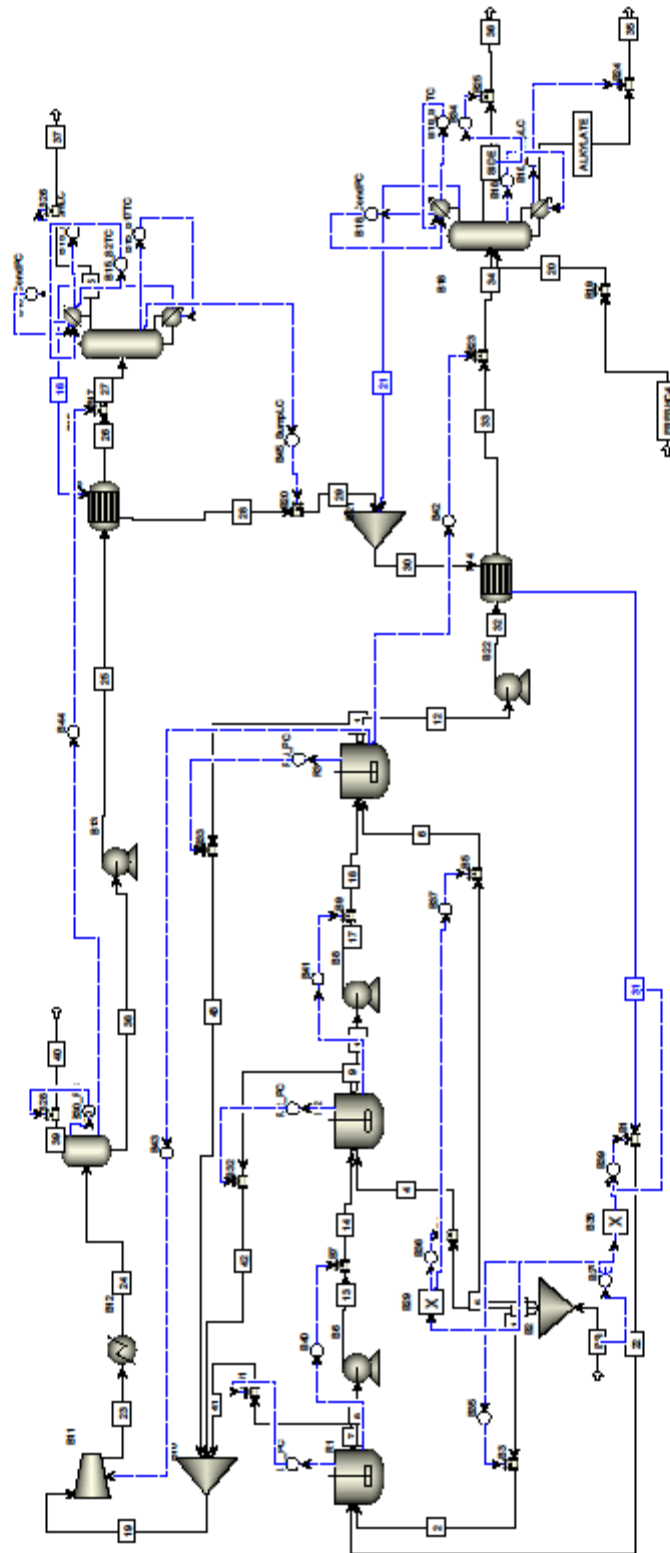
La simulación mediante pressure-driven necesita más información que la flow-driven, por lo que se aproxima más a la realidad y por tanto es más riguroso. En esta modalidad de simulación la presión y la caída de presión en el proceso se den configurar además de que el material puede fluir de alta presión a baja presión. Se necesitan bombas y compresores. Las válvulas de control deben estar bien localizadas y dimensionadas.

En la simulación pressure-driven, las bombas, compresores y válvulas son insertadas donde se necesitan. Proveerán una diferencia de presión al caudal de material, y en el caso de las válvulas ésta deberá ser mayor a 0.1 bar.

ii. SIMULACIÓN DINÁMICA PRESSURE DRIVEN DE LA PLANTA DE ALQUILACIÓN

La simulación dinámica parte de la simulación en estado estacionaria. Una vez terminado el diagrama e introducido todos los datos de presión, temperatura, etc, en las distintas corrientes de entrada y equipos se puede exportar esta simulación a AspenDynamics. Para ello se requieren introducir valores de volumen, o altura y sección, en los distintos equipos que se quieren que estén involucrados.

iii. DIAGRAMA DE FLUJOS EN ASPEN DYNAMICS



iv. SINTONIZACION DE CONTROLADORES

Tenemos que sintonizar los parámetros del controlador:

- Banda proporcional o ganancia
- Tiempo integral
- Tiempo derivativo

Tomamos por defecto el tipo de controlador y regla de sintonización, al igual que la ganancia y el tiempo integral, que nos da AspenDynamics:

- Controlador: PI
- Regla: IMC

Por tanto el tiempo derivativo será nulo.

v. SIMULACION DINAMICA VARIANDO PRESION Y TEMPERATURA DE LA ALIMENTACION

Se intentó variar la presión (100 psia) y la temperatura (120 F) un 10 % por encima y por debajo de su valor pero en algunos casos sólo se pudo hasta el 2%:

- +10% en P
- -2% en P
- +2% en T
- -10% en T

Solo se muestran las graficas de los controladores que actúan significativamente, ya que los demás no lo hacen como es el caso de los que están en la estructura de control de las columnas de destilación.

El nombre de cada controlador y su función se da en la siguiente tabla:

B40	Control de nivel reactor R1
B41	Control de nivel reactor R2
B42	Control de nivel reactor R3
R1_PC	Control de presión reactor R1
R2_PC	Control de presión reactor R2
R3_PC	Control de presión reactor R3
B43	Control temperatura reactor R3
B30_PC	Control de presión flash
B44	Control de nivel flash
Tabla 18. Controladores	

VARIACIÓN +10 % EN LA PRESION

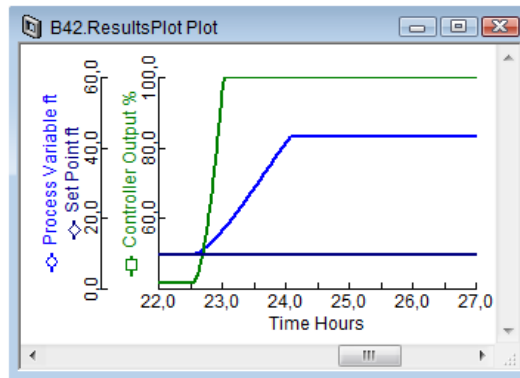


Ilustración 27. Control de nivel reactor R3

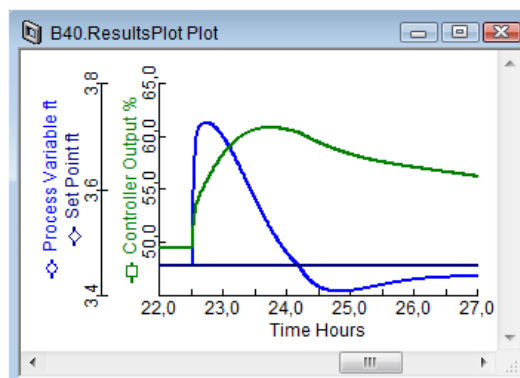


Ilustración 28. Control de nivel reactor R1

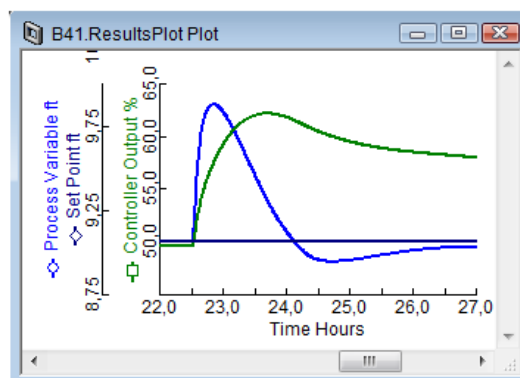


Ilustración 29. Control de nivel reactor R2

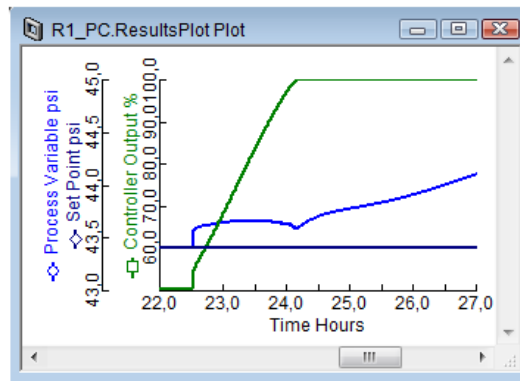


Ilustración 30. Control de presión reactor R1

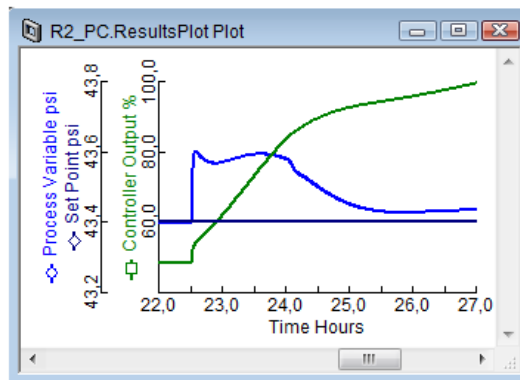


Ilustración 31. Control de presión reactor R2

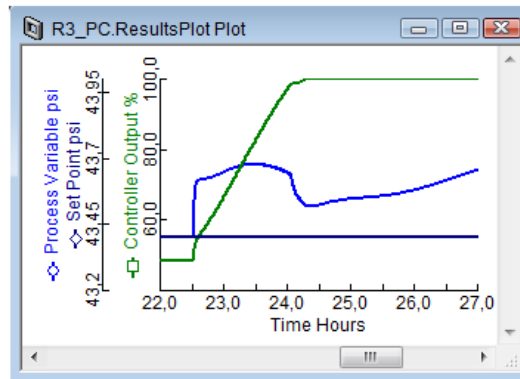


Ilustración 32. Control de presión reactor R3

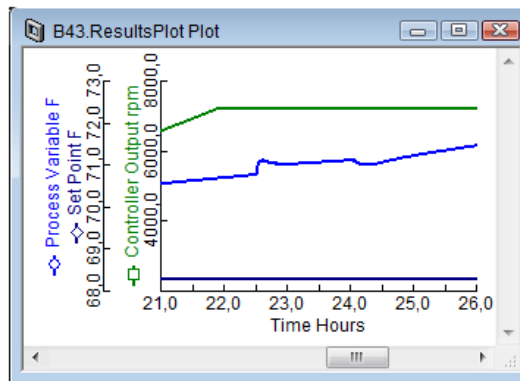


Ilustración 33. Control temperatura reactor R3

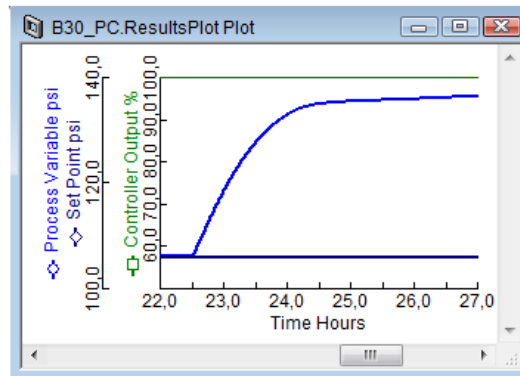


Ilustración 34. Control de presión flash

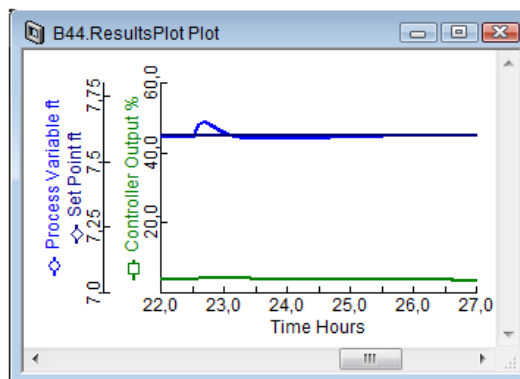


Ilustración 35. Control de nivel flash

VARIACION EN PRESIÓN DE -2 %

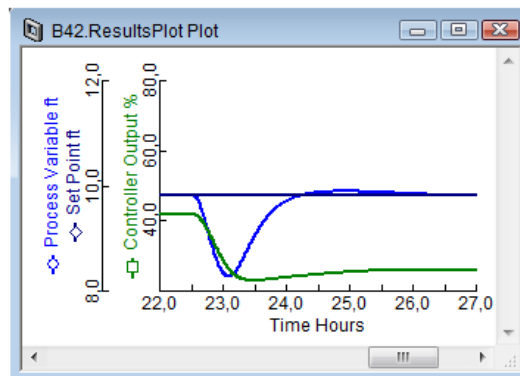


Ilustración 36. Control de nivel reactor R3

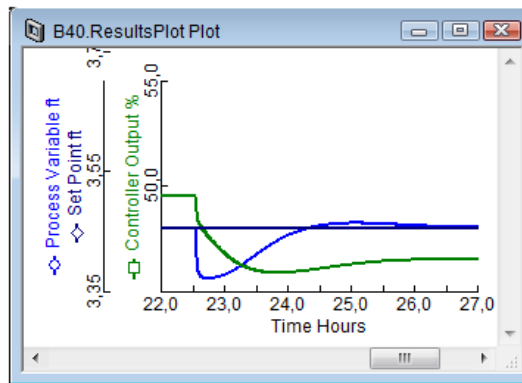


Ilustración 37. Control de nivel reactor R1

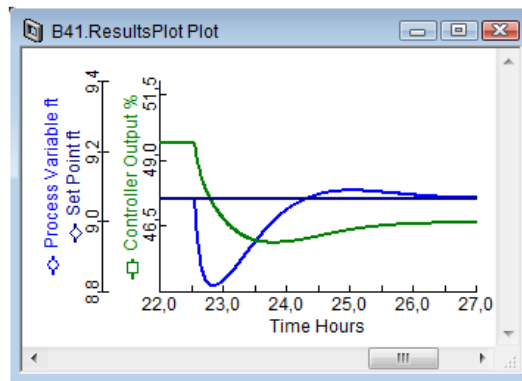


Ilustración 38. Control de nivel reactor R2

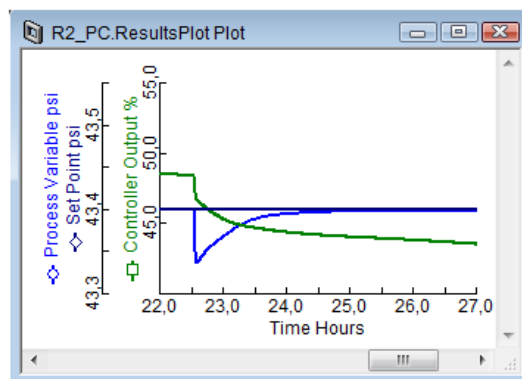


Ilustración 39. Control de presión reactor R2

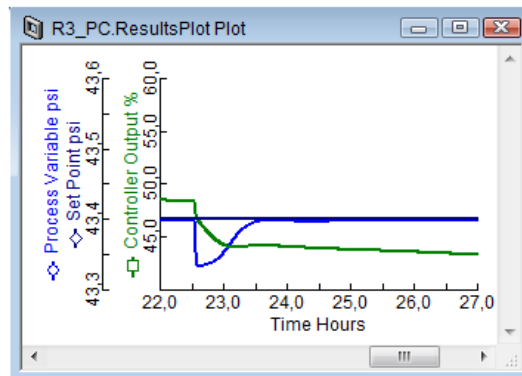


Ilustración 40. Control de presión reactor R3

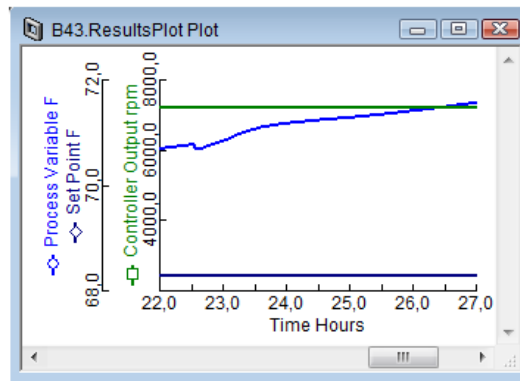


Ilustración 41. Control temperatura reactor R3

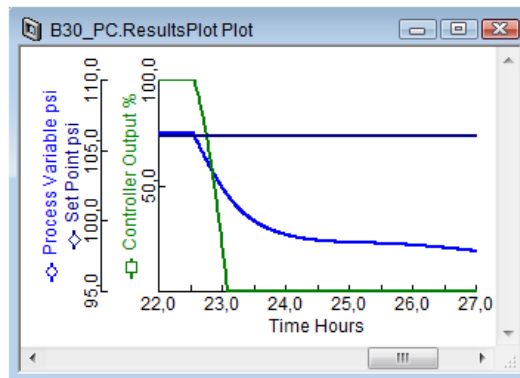


Ilustración 42. Control de presión flash

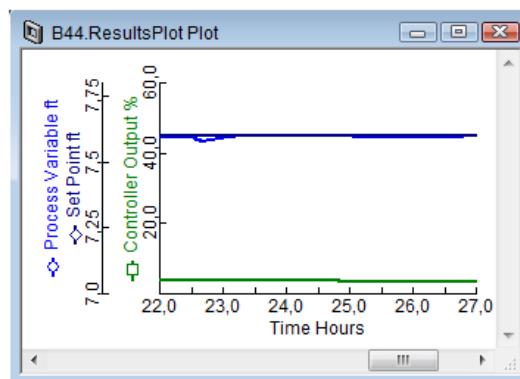


Ilustración 43. Control de nivel flash

VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA EN +2 %

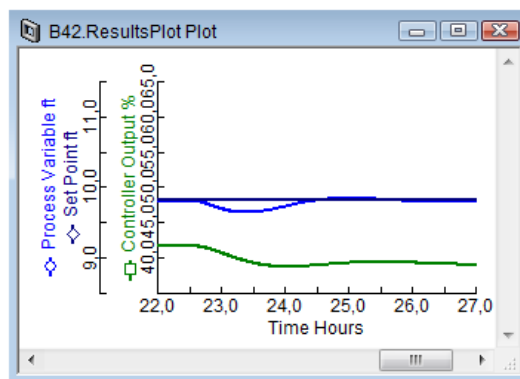


Ilustración 44. Control de presión flash

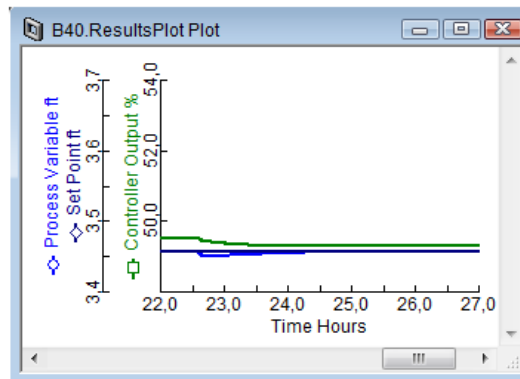


Ilustración 45. Control de nivel reactor R1

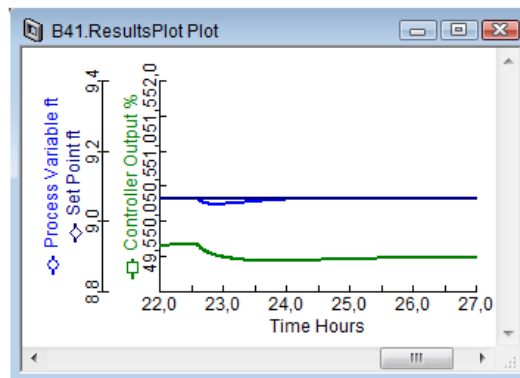


Ilustración 46. Control de nivel reactor R2

VARIACION DE TEMPERATURA -10%

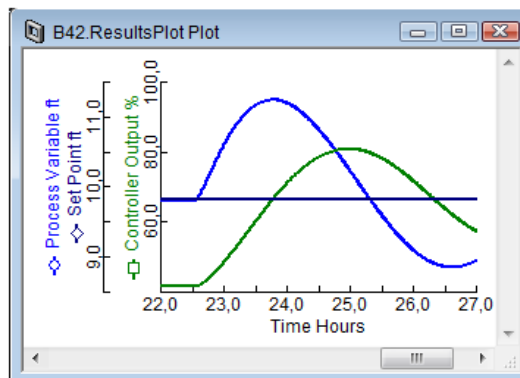


Ilustración 47. Control de presión flash

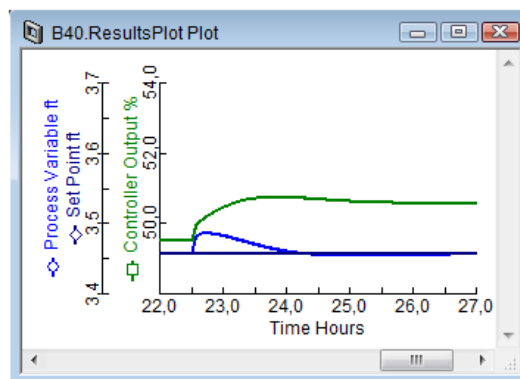


Ilustración 48. Control de nivel reactor R1

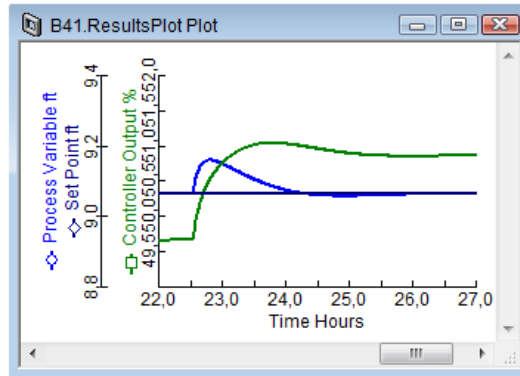


Ilustración 49. Control de nivel reactor R2

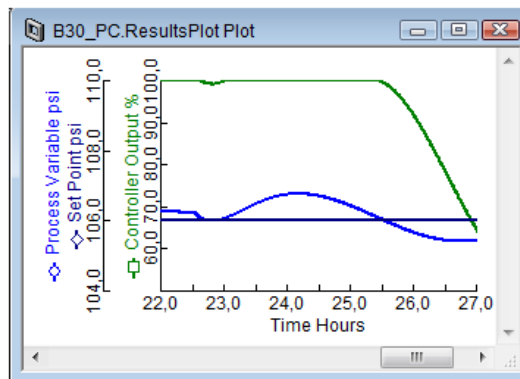


Ilustración 50. Control de presión flash

8. SIMULACION DINAMICA DE LA DESPROPANIZADORA EN ASPEN DYNAMICS

8. SIMULACION DINAMICA DE LA DESPROPANIZADORA EN ASPEN DYNAMICS

Para realizar la simulación dinámica lo primero a realizar es la simulación en estado estacionario con los datos de apartados anteriores, esto son el caudal, composición y plato de alimentación, relación de reflujo (10.5), el perfil de presiones (220-222 psia) y el tipo de destilación (destilación simple con condensador y reboiler).

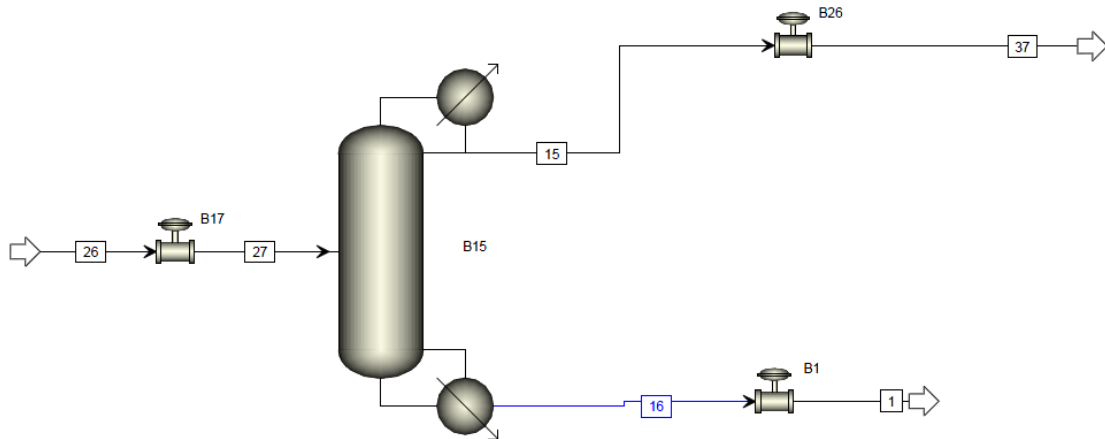


Ilustración 51. Despropanizadora, estacionario

El Balance de materia y de energía de la simulación estacionaria es la siguiente:

	1	15	16	26	27	37
Temperature C	82,7	47,9	82,4	78,8	78,8	48,3
Pressure bar	15,996	15,168	15,306	16,323	15,289	15,858
Vapor Frac	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mole Flow kmol/hr	220,651	3,779	220,651	224,430	224,430	3,779
Mass Flow kg/hr	12499,585	169,579	12499,585	12669,164	12669,164	169,579
Volume Flow cum/hr	27,216	0,370	27,188	27,218	27,215	0,371
Enthalpy MMkcal/hr	-7,477	-0,108	-7,479	-7,615	-7,615	-0,108
Mole Flow kmol/hr						
ISOBUTAN	188,534	0,207	188,534	188,741	188,741	0,207
1-BUTENE	0,780	< 0,001	0,780	0,781	0,781	< 0,001
C12H26	< 0,001	trace	< 0,001	< 0,001	< 0,001	trace
PROPANE	23,375	3,571	23,375	26,946	26,946	3,571
N-BUTANE	7,890	0,001	7,890	7,891	7,891	0,001
C8H18	0,072	trace	0,072	0,072	0,072	trace
Mole Frac						
ISOBUTAN	0,854	0,055	0,854	0,841	0,841	0,055
1-BUTENE	0,004	115 PPM	0,004	0,003	0,003	115 PPM
C12H26	200 PPB	trace	200 PPB	196 PPB	196 PPB	trace
PROPANE	0,106	0,945	0,106	0,120	0,120	0,945
N-BUTANE	0,036	182 PPM	0,036	0,035	0,035	182 PPM
C8H18	326 PPM	trace	326 PPM	320 PPM	320 PPM	trace

Tabla 19. Balance de materia y energía de la despropanizadora

Una vez haya convergido se exporta a AspenDynamics que nos dará una estructura de control por defecto. Esta la desecharemos y pondremos los controles que necesitamos (Luyben, 2006):

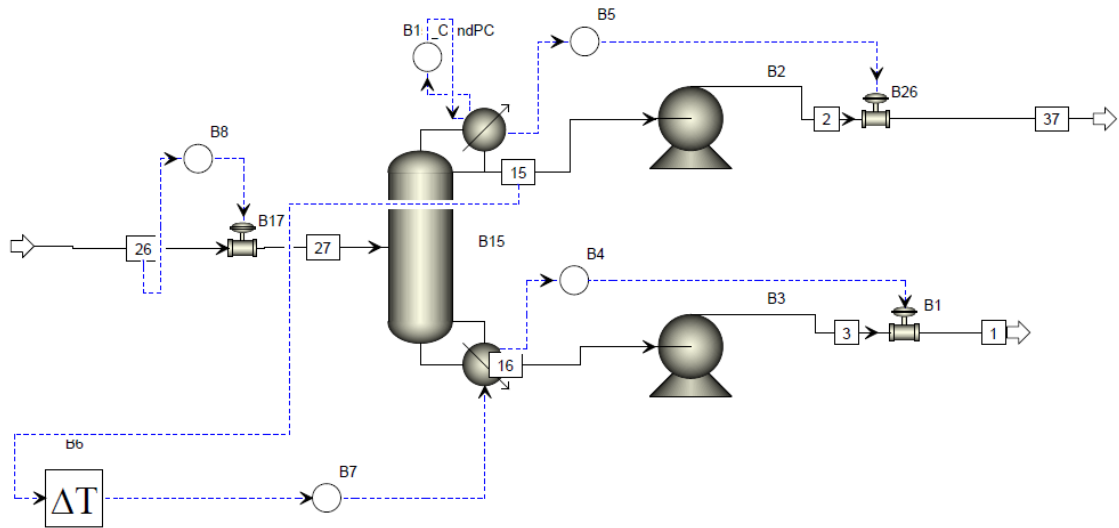


Ilustración 52. Despropanizadora, dinámico

La simulación es de tipo Pressure-Driven y permite realizar cambios en el set point del controlador de alimentación. De esta forma podemos ver el comportamiento de los controladores ante un cambios en el permanente de este modo. Se subirá y bajará un 10% el set point. Al igual que con la simulación dinámica de la planta los parámetros de los controladores se dejan con los valores que por defecto les da el programa.

El nombre y función de control son las siguientes:

B8	Control del flujo molar de alimentación
B1_CondPC	Control presión del condensador
B5	Control de la relación de reflujo de la despropanizadora
ΔT	Tiempo muerto (Hace más real la simulación)
B7	Control de la composición molar de propano en la corriente de destilación manipulando el calor del reboiler
B4	Control nivel del líquido de la despropanizadora

Tabla 20. Controladores de la despropanizadora

A continuación se ven las gráficas obtenidas:

SUBIDA DE UN 10% DEL SET POINT DEL CONTROLADOR DE ALIMENTACION

CONTROLADOR ALIMENTACION

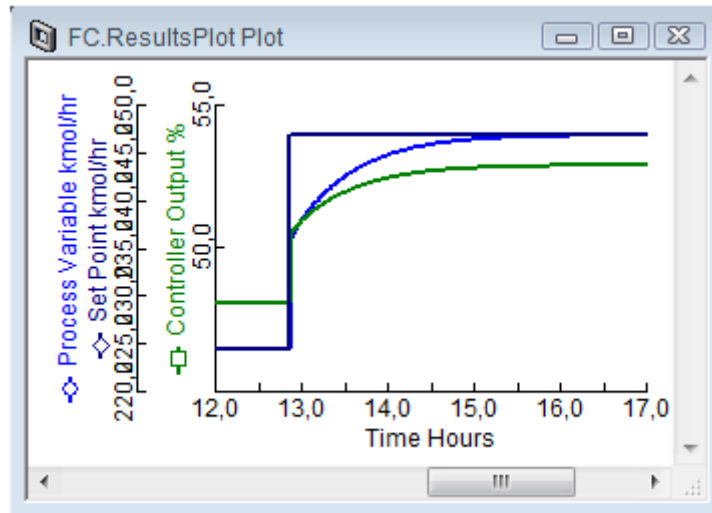


Ilustración 53. Controlador de Alimentación

RESULTADOS

CONDENSADOR

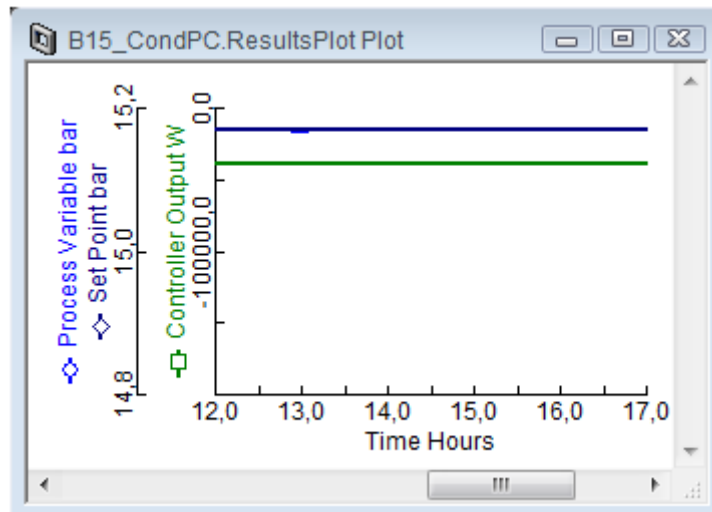


Ilustración 54. Controlador de presión de condensador

DESTILACION

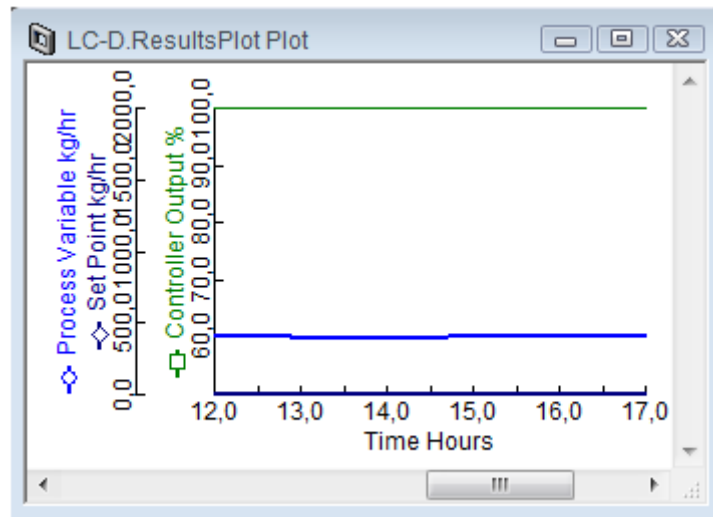


Ilustración 55. Control de nivel de destilado

COLAS

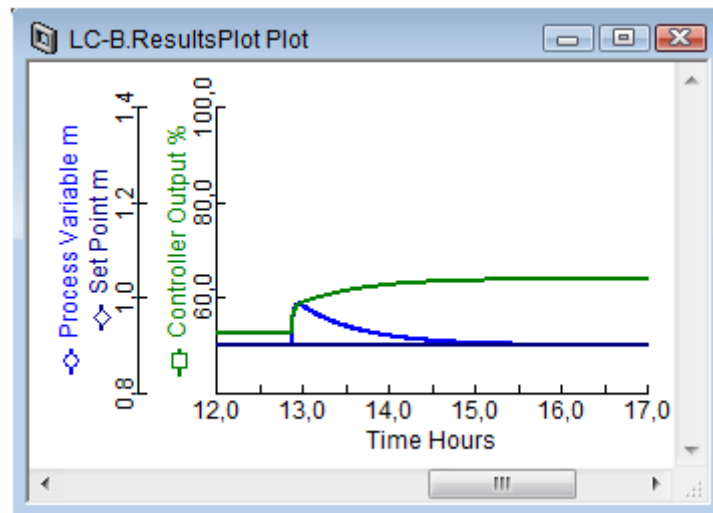


Ilustración 56. Control de nivel de colas

CONTROLADOR DE COMPOSICION

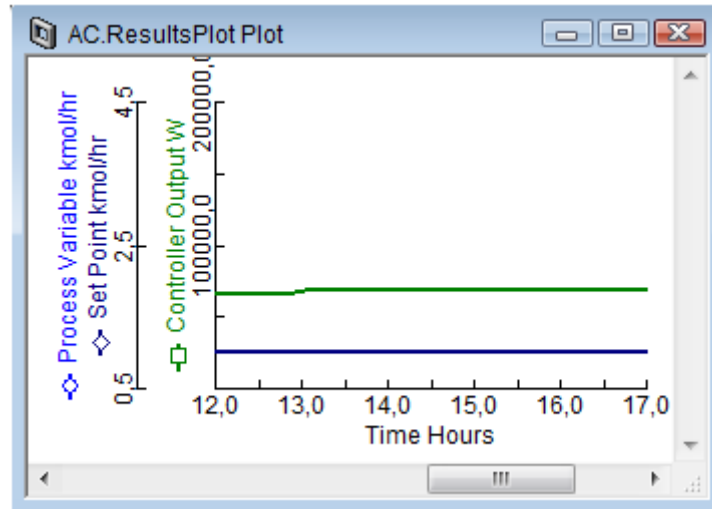


Ilustración 57. Controlador de composición

BAJADA DE UN 10% DEL SET POINT DEL CONTROLADOR DE ALIMENTACION

CONTROLADOR DE ALIMENTACION

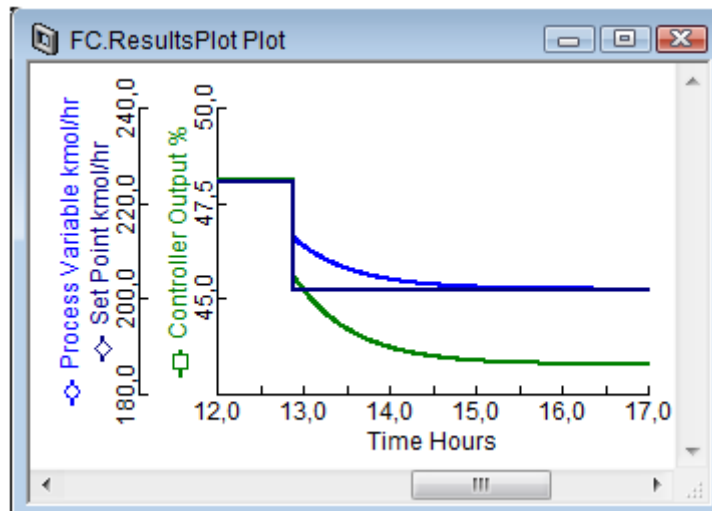


Ilustración 58. Controlador de alimentación

CONDENSADOR

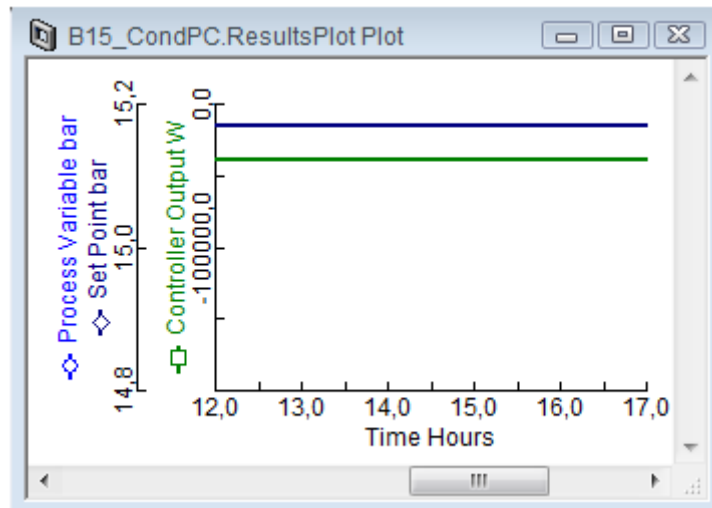


Ilustración 59. Controlador de presión del condensador

DESTILACION

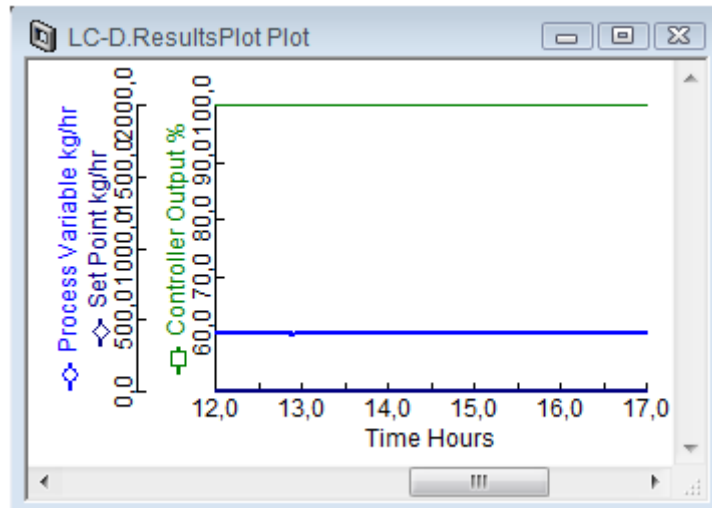


Ilustración 60. Controlador de nivel de destilado

COLAS

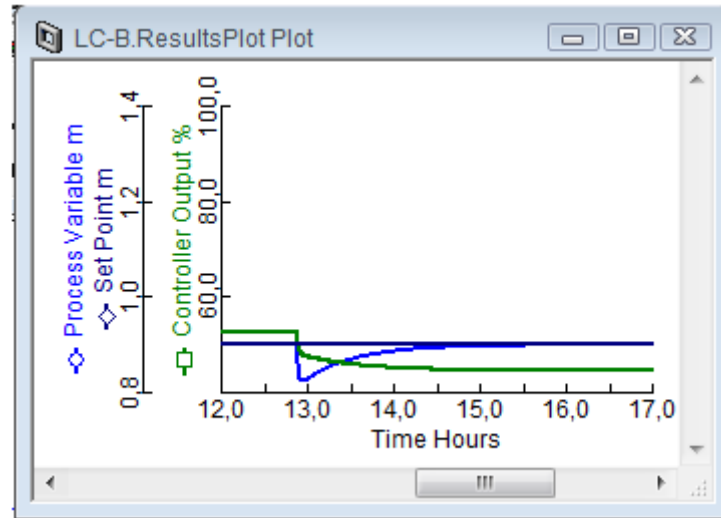


Ilustración 61. Controlador de nivel de colas

APENDICES

APENDICES

ANEXO I. SOFTWARE DE PROCESOS QUIMICOS ALTERNATIVO. COCO SIMULATOR.

ANEXO I. SOFTWARE DE PROCESOS QUIMICOS ALTERNATIVO. COCO SIMULATOR.

COCO Simulator es un simulador de procesos químicos para el estado estacionario que consta de 4 partes (más otras utilidades):

- Entorno de simulación (COFE)
- Paquete de propiedades termodinámicas (TEA)
- Colección de operaciones unitarias (COUSCOUS)
- Paquete de reacciones (CORN)

Debido a que los reactores CSTR que puede simular "COCO Simulator" son de una sola fase es imposible realizar la alquilación del proceso Kellogg completo. Sin embargo podemos simular las torres de destilación por separado (Despropanizadora y Desisobutanizadora), ya que el programa se comunica con otro llamado Chemsep, exclusivo para torres de destilación. Además Chemsep posee una salida de datos buena en cuanto a gráficas, tablas, etc.,

Las alimentaciones de estas torres son las obtenidas en la simulación del proceso completo en AspenOne y son mostradas a continuación.

Hay que tener en cuenta en los valores obtenidos en los resultados que varían algo respecto a los de AspeOne, porque no soporta el método termodinámico Chao-Seader. Por ello se usó el método de Peng-Robinson.

i. DESPROPANIZADORA

Columna de equilibrio	
Tipo de operación	Destilación simple
Condensador	Total (producto líquido)
Reboiler	Parcial (producto líquido)
Número de etapas	17
Plato de alimentación	15

Tabla 21. Características de la despropanizadora

Especificaciones	
Presión del condensador	220 psia
Presión parte superior	220 psia
Presión parte inferior	222 psia
Pérdidas de calor de la columna	0 W
Eficiencia platos de columna	0.95
Relación de reflujo destilado	10.5
Fracción molar isobutano en colas	0.854

Tabla 22. Especificaciones despropanizadora

Valores de inicialización	
Caudal de destilado	0.00104968 Kmol/s
Caudal de colas	0.01280 Kmol/s

Tabla 23. Valores de inicialización de la despropanizadora

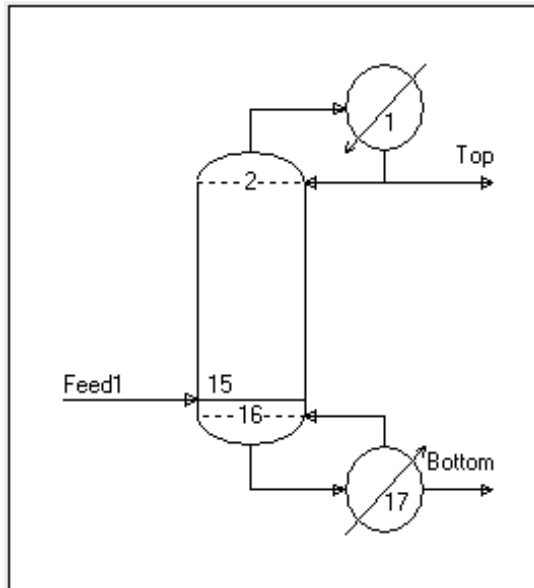


Ilustración 62. Despropanizadora (a)

El diagrama de Flujos completo:

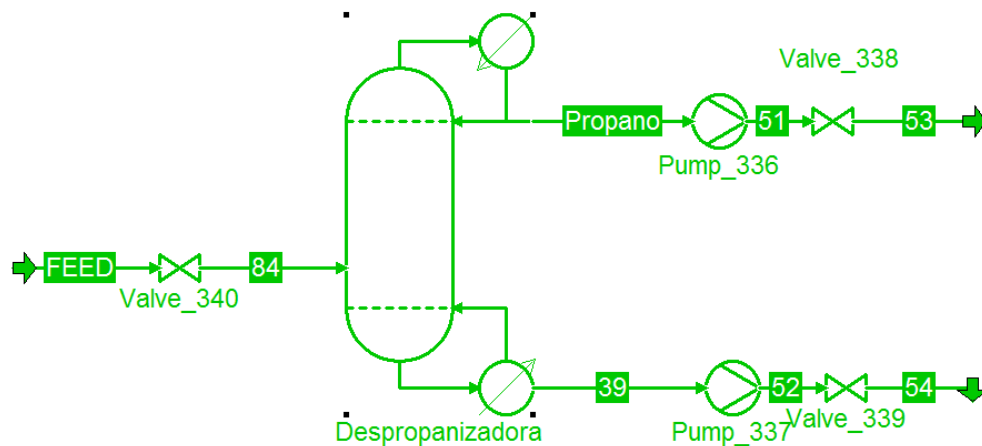


Ilustración 63. Despropanizadora (b)

Los resultados junto a los datos de entrada de alimentación son (En archivos aparte están las tablas correspondientes):

Stream	FEED	53	54	Unit
Pressure	236.75	230	232	psi
Temperature	174	121.624	179.403	°F
Flow rate	494.742	9.15119	485.591	lbmol / h
Mole frac 1-butene	0.003	0.000239249	0.00305203	
Mole frac n-C4H10	0.035	0.000649891	0.0356473	
Mole frac 2,2,4-trimethylpentane	0.00099	4.33524e-013	0.00100866	
Mole frac Adakane 12	1e-005	0	1.01883e-005	
Mole frac Propane	0.12	0.847934	0.106282	
Mole frac Isobutane	0.841	0.151177	0.854	

Tabla 24. Balance de materia despropanizadora

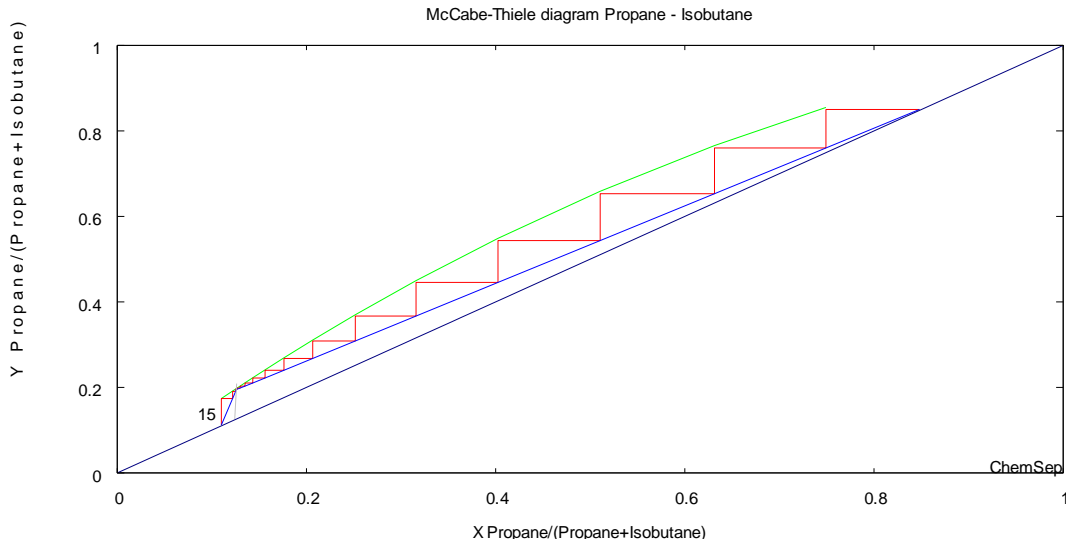


Ilustración 64. Diagrama McCabe-Thiele

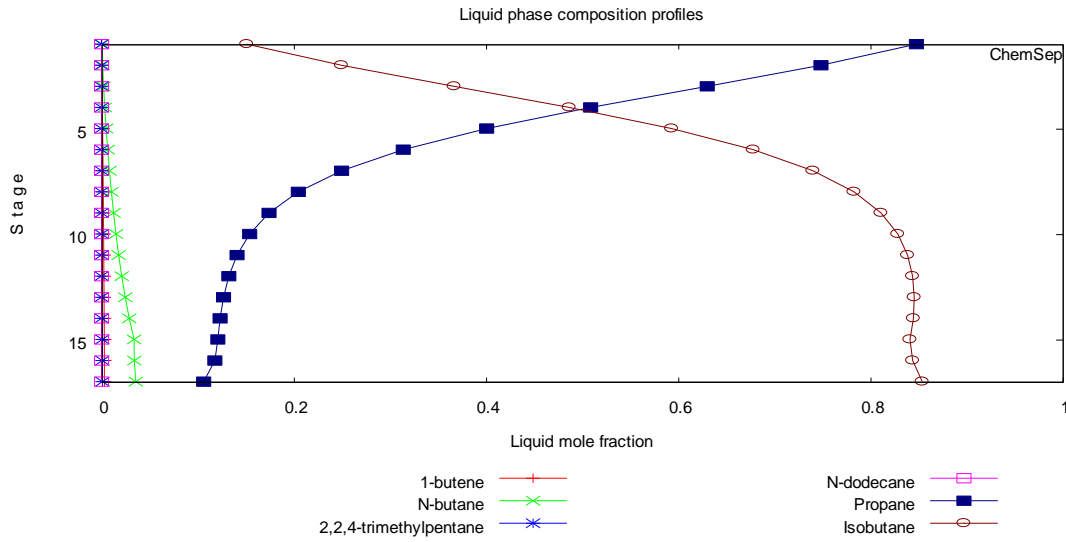


Ilustración 65. Perfiles de concentración de la fase líquida

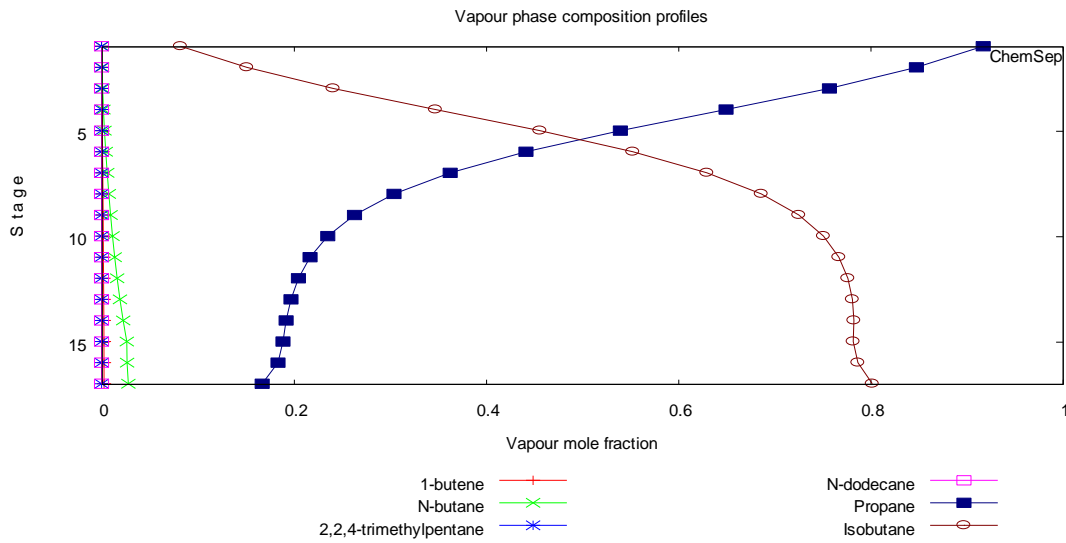


Ilustración 66. Perfiles de concentración de la fase vapor

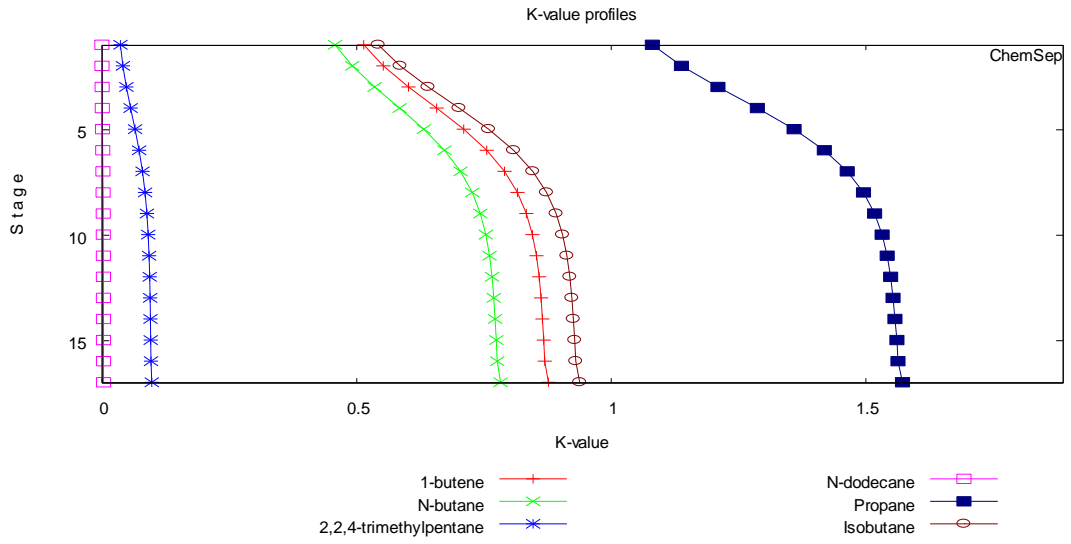


Ilustración 67. Perfiles de K-value

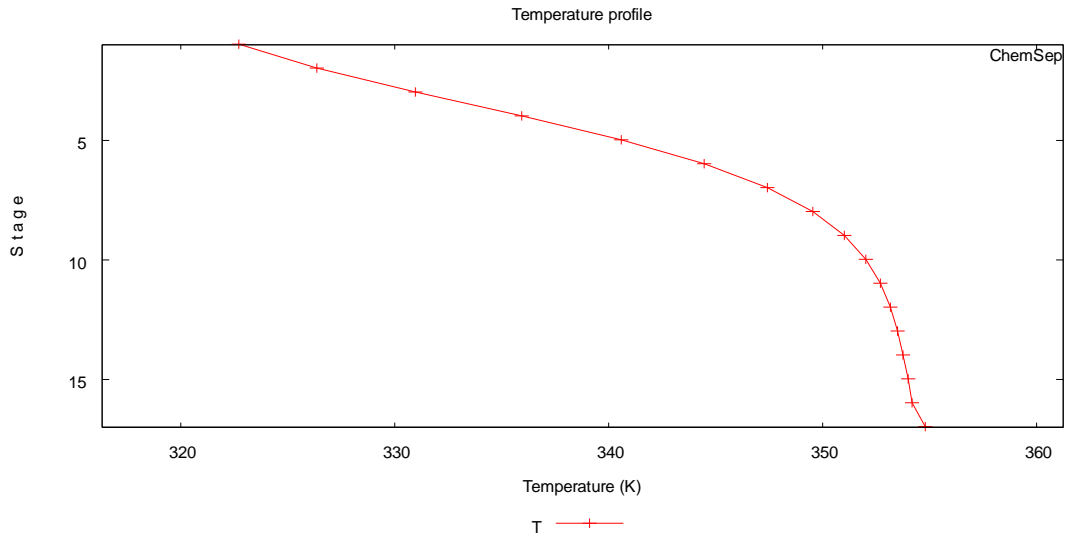


Ilustración 68. Perfil de Temperaturas.

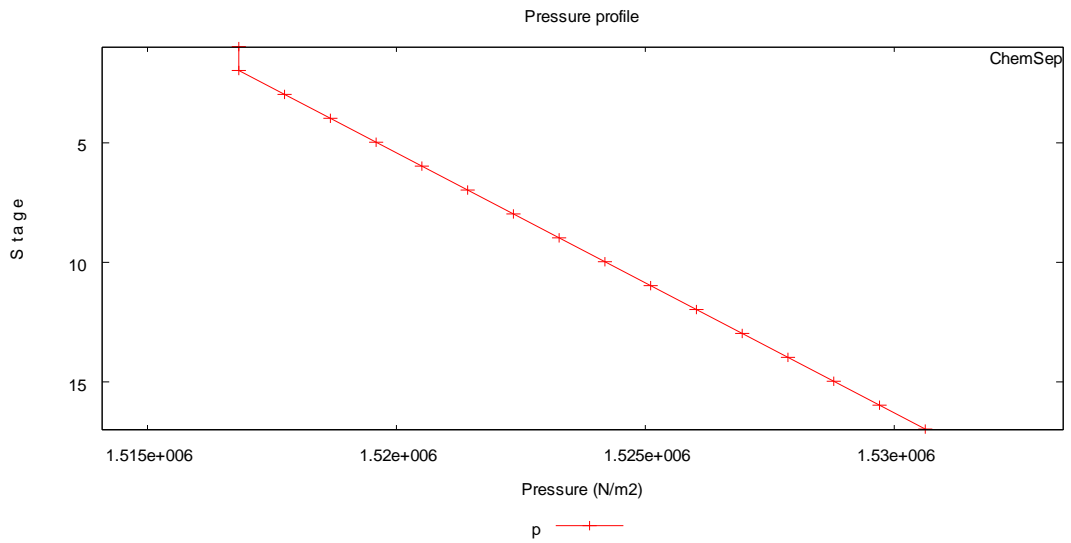


Ilustración 69. Perfil de presión

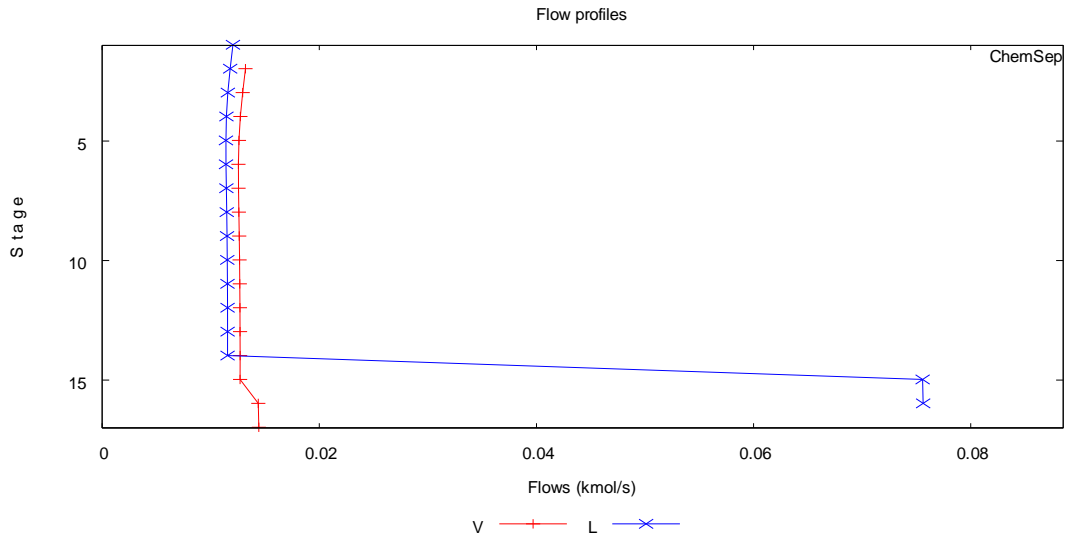


Ilustración 70. Perfil de caudales

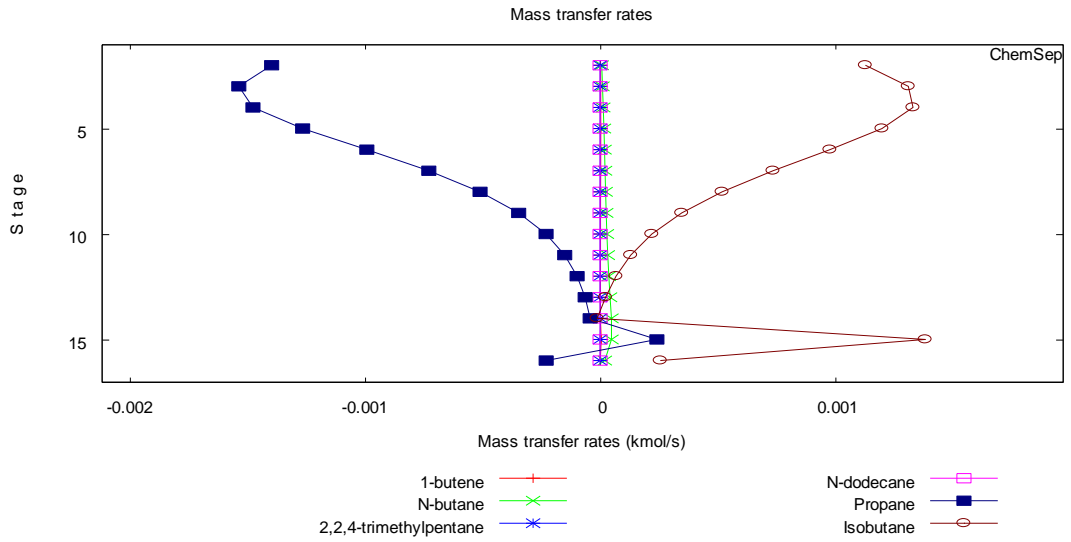


Ilustración 71. Velocidades de transferencia de masa

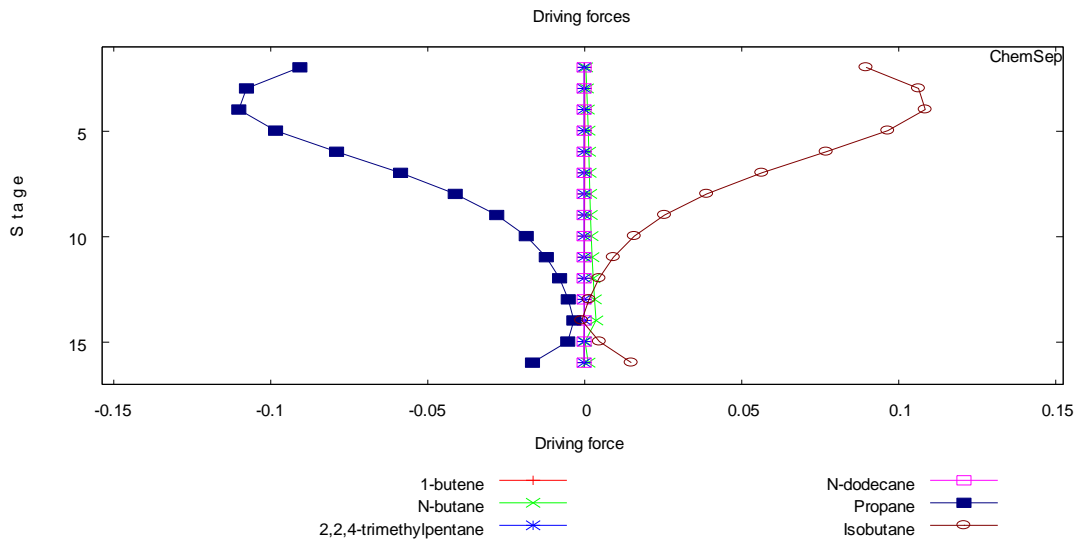


Ilustración 72. Fuerzas motrices

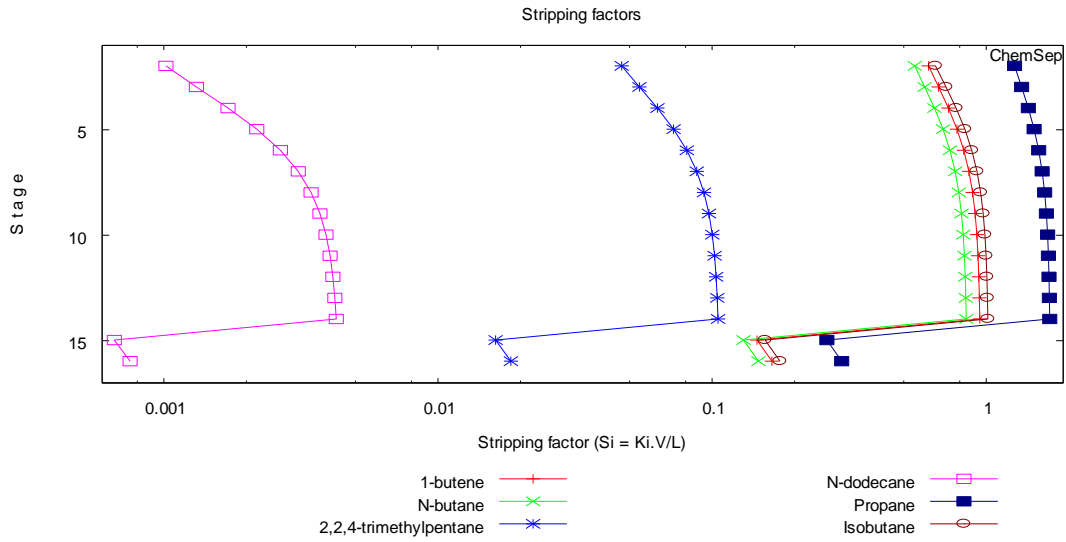


Ilustración 73. Factores de desorción

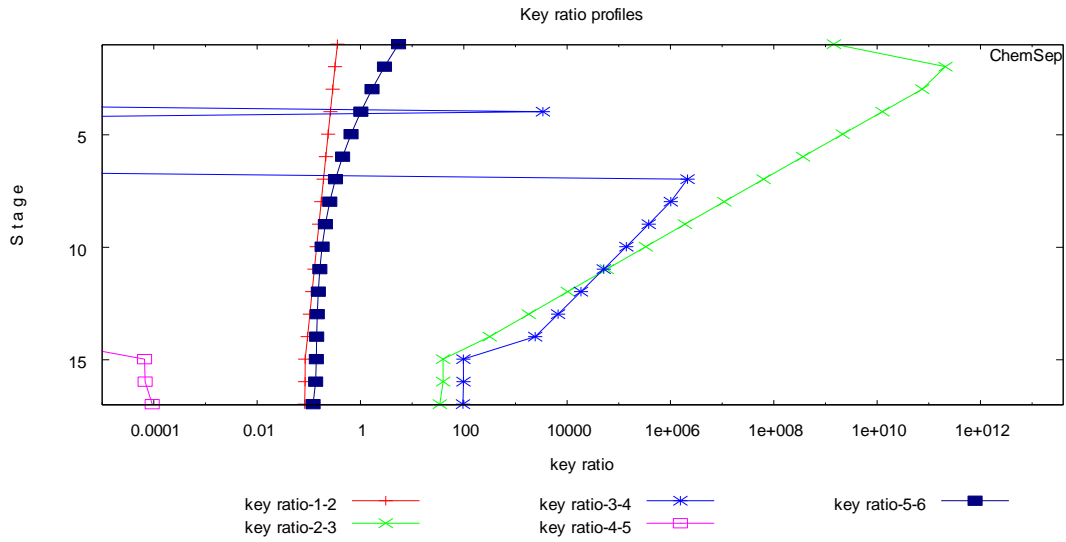


Ilustración 74. Perfil relación clave

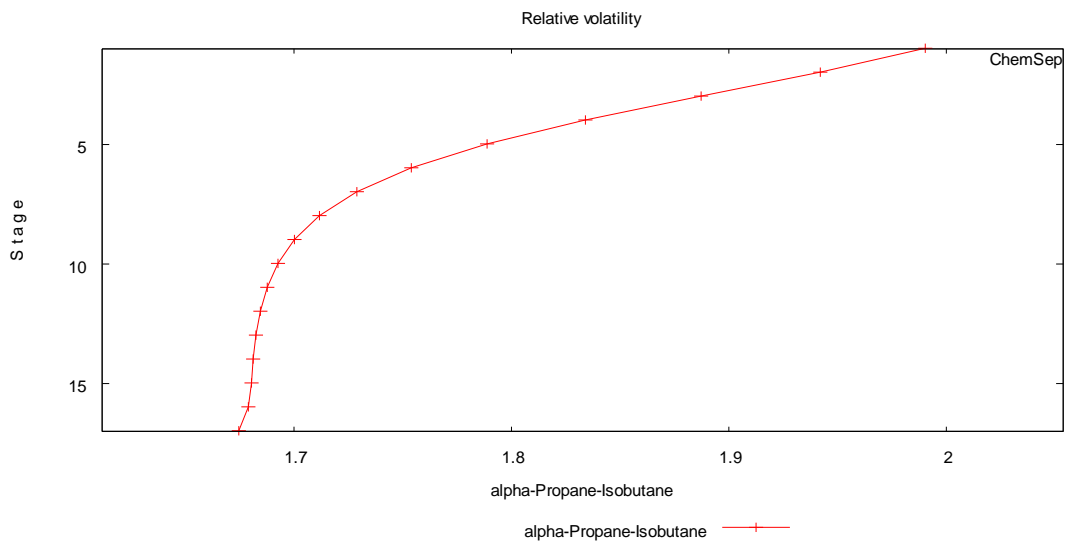


Ilustración 75. volatilidades relativas

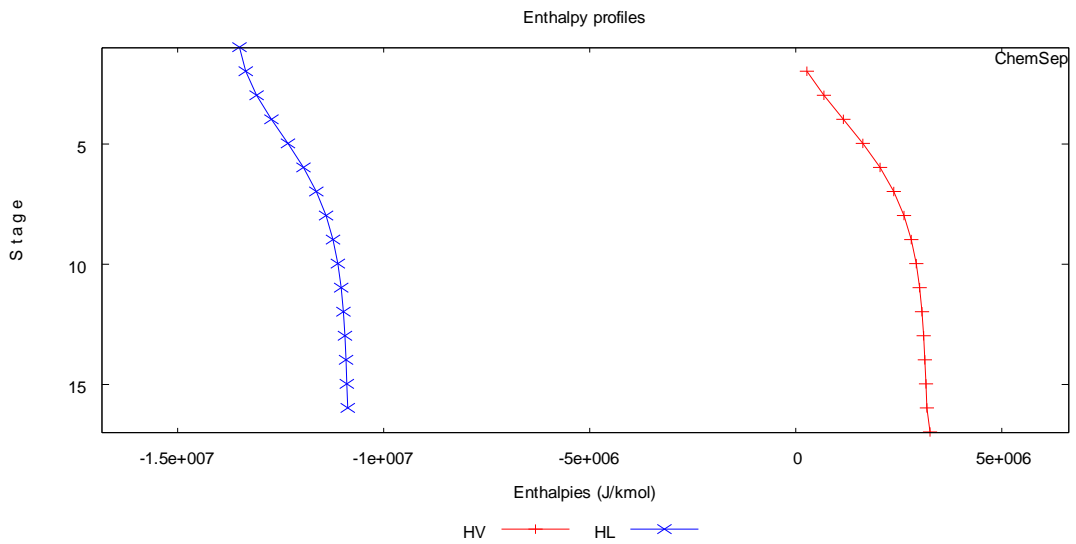


Ilustración 76. Perfiles de entalpía

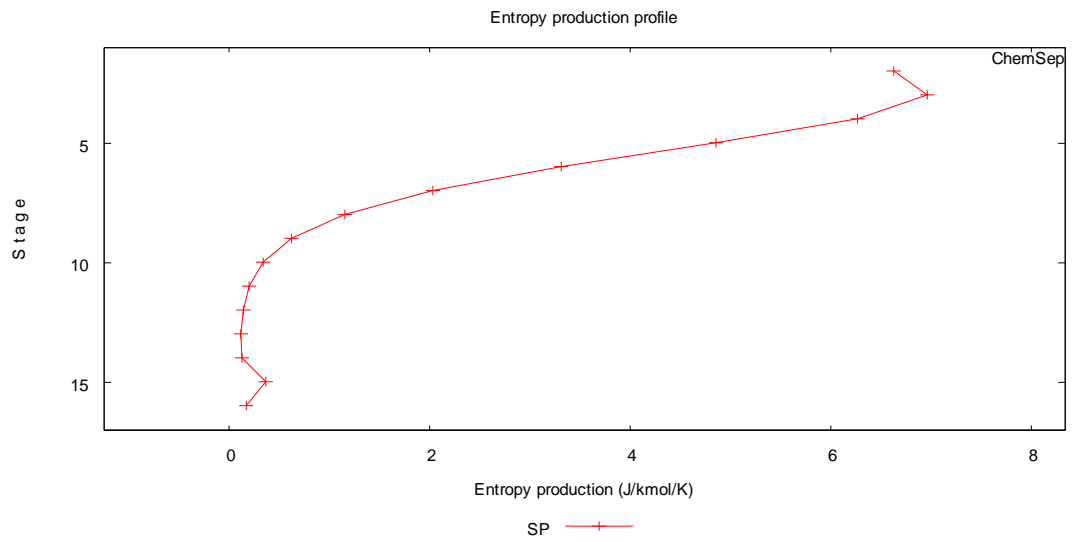


Ilustración 77. Perfil de producción de entropía

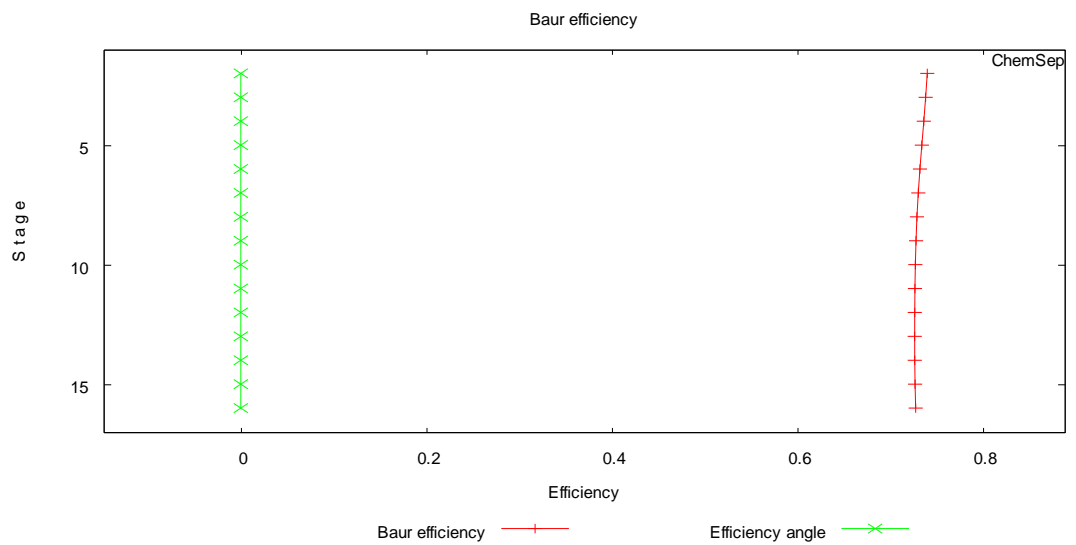


Ilustración 78. Eficiencia Baur

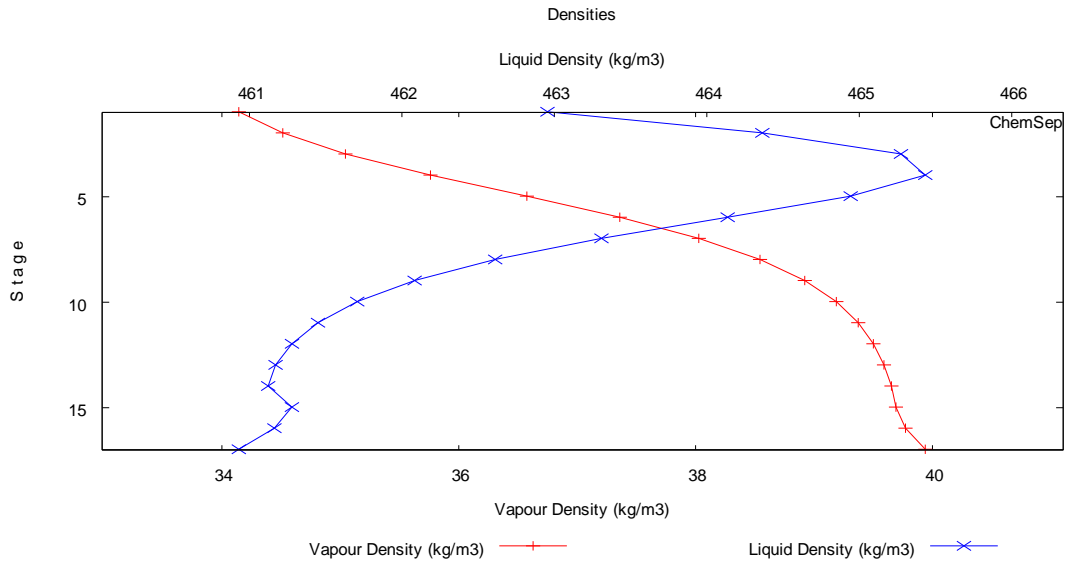


Ilustración 79. Densidad del líquido

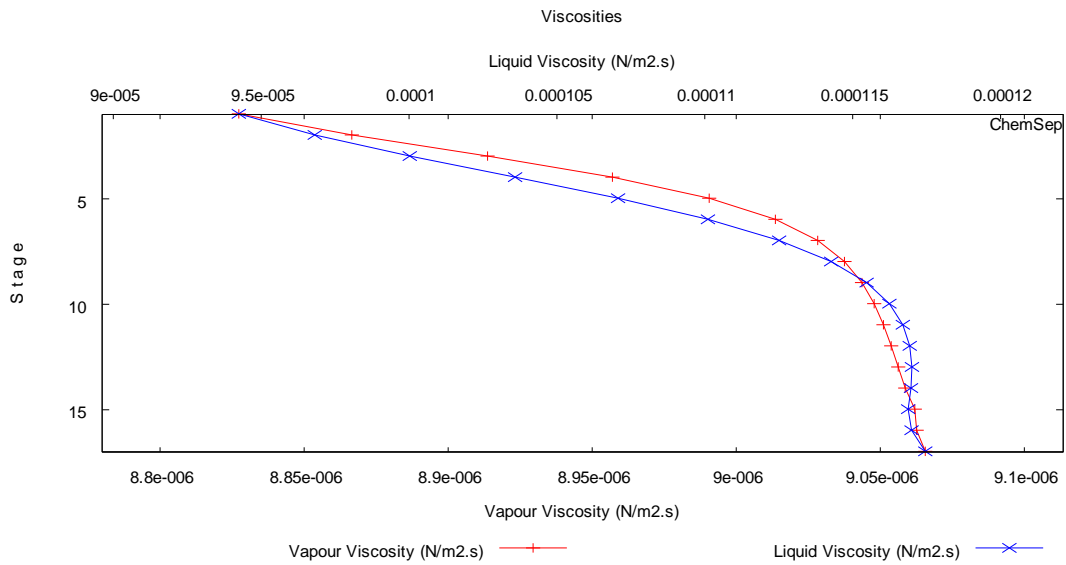


Ilustración 80. Viscosidad del líquido.

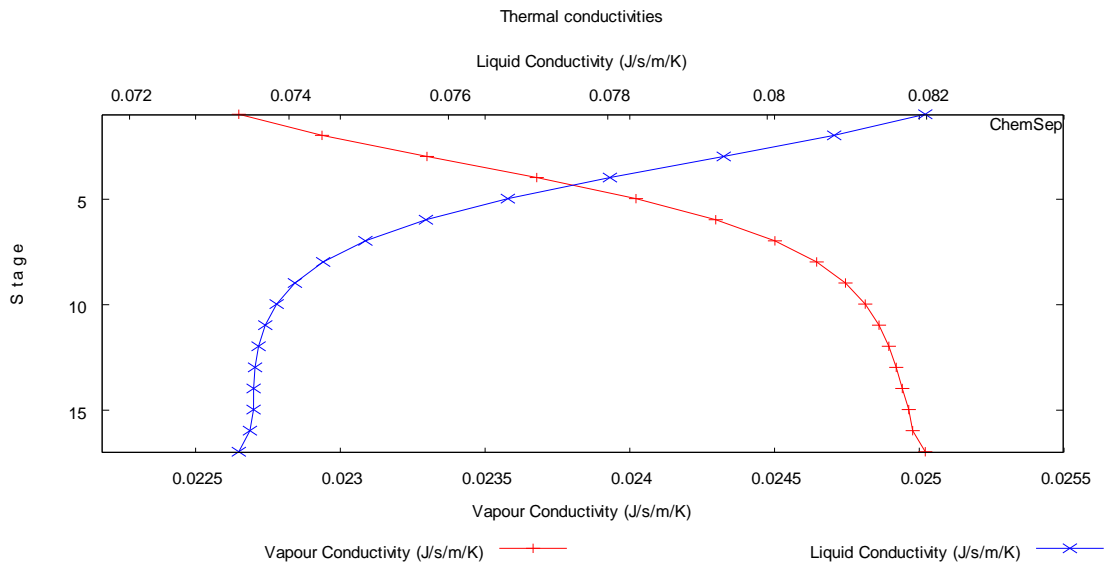


Ilustración 81. Conductividad del líquido

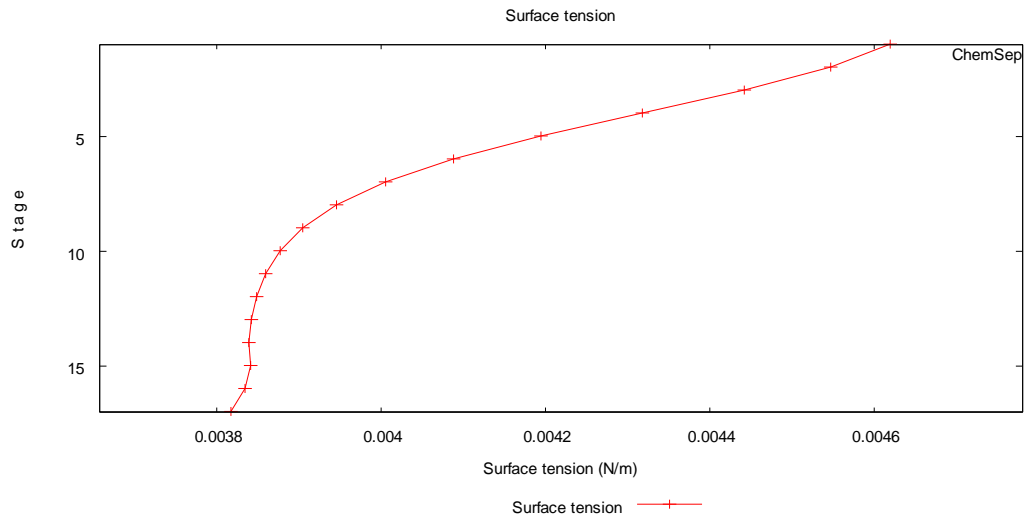


Ilustración 82. Tensión superficial

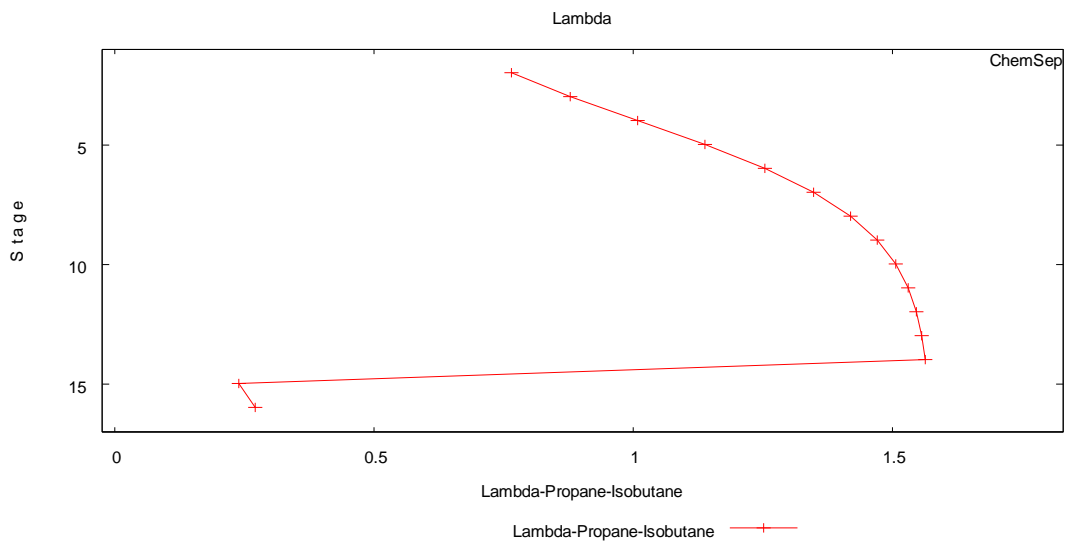


Ilustración 83. Lambda

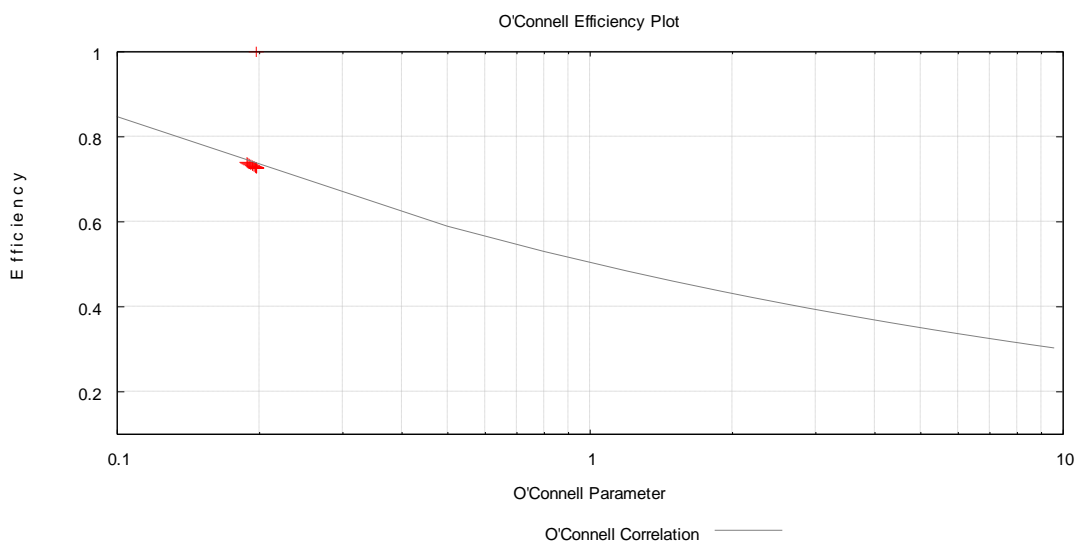


Ilustración 84. Eficiencia de O'Connell

ii. DESISOBUTANIZADORA

Columna de equilibrio	
Tipo de operación	Destilación compleja
Condensador	Total (producto líquido)
Reboiler	Parcial (producto líquido)
Número de etapas	52
Platos de alimentación	6, 36

Tabla 25. Características de la desisobutanizadora

Especificaciones	
Presión del condensador	95 psia
Presión parte superior	95 psia
Presión parte inferior	100 psia
Pérdidas de calor de la columna	0 W
Eficiencia platos de columna	0.97
Relación de reflujo destilado	0.246
Fracción molar isooctano en colas	0.858

Tabla 26. Especificaciones desisobutanizadora

Valores de inicialización	
Caudal de destilado	0.019258 Kmol/s
Caudal de colas	0.006299 Kmol/s

Tabla 27. Valores de inicialización desisobutanizadora

Corriente lateral		
Plato de salida	Fase	Especificación
49	Vapor	0.00637 kmol/s

Tabla 28. Características corriente lateral

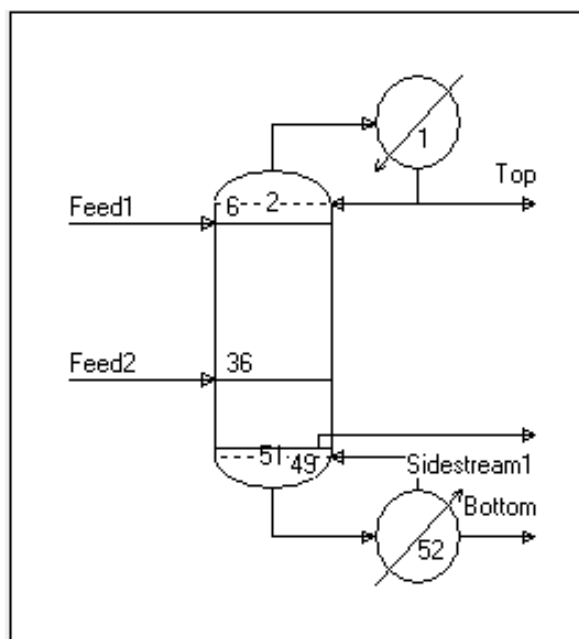


Ilustración 85. Desisobutanizadora (a)

El diagrama de Flujos completo:

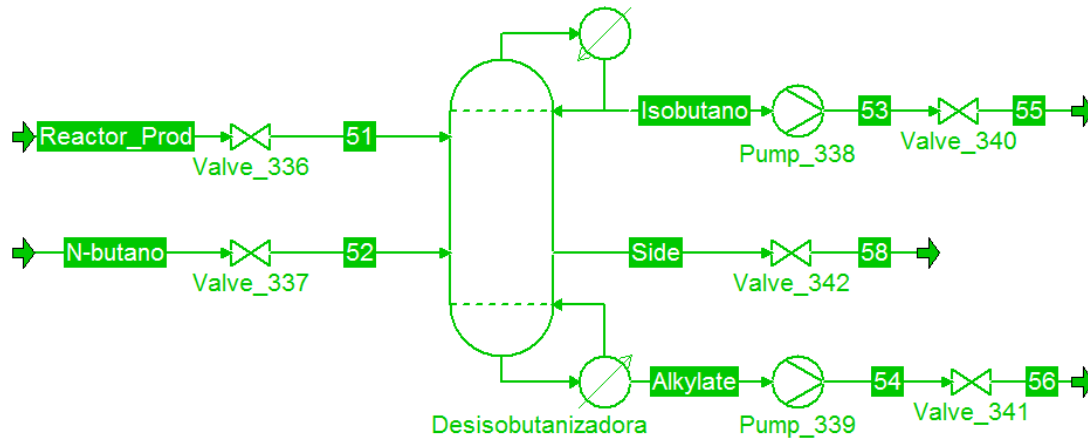


Ilustración 86. Desisobutanizadora (b)

Los resultados junto a los datos de entrada de alimentación son (En archivos aparte están las tablas correspondientes):

Stream	N-butano	Reactor_Prod	Isobutano	Alkylate	Side	Unit
Pressure	113.431	110.49	95	100	100	psi
Temperature	120	97.1	116.164	333.673	150.339	°F
Flow rate	61	1549.79	1554.99	50.5386	52.6755	lbmol / h
Mole frac 1-butene	0	0.002	0.00199314	1.7356e-006	3.43757e-005	
Mole frac n-C4H10	0.45	0.058	0.0894873	0.0805385	0.99152	
Mole frac 2,2,4-trimethylpentane	0	0.028	3.96486e-006	0.858	0.00490965	
Mole frac Adakane 12	0	0.002	1.08766e-012	0.0613307	2.3836e-006	
Mole frac Propane	0.05	0.047	0.0488042	5.3872e-011	1.33611e-008	
Mole frac Isobutane	0.5	0.883	0.879711	0.000129132	0.00353357	

Tabla 29. Balance de materia desisobutanizadora

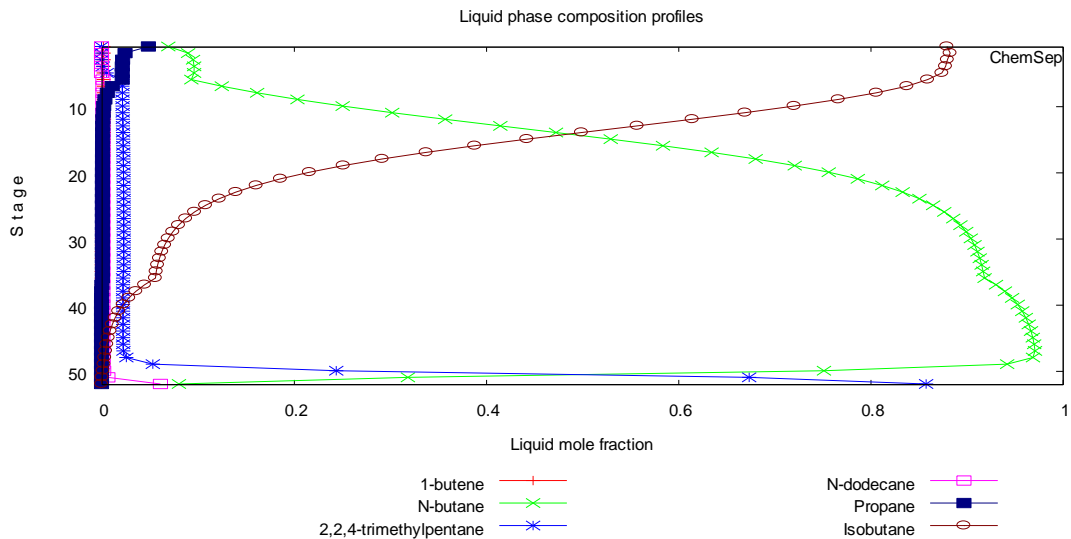


Ilustración 87. Perfil de composición de la fase líquida

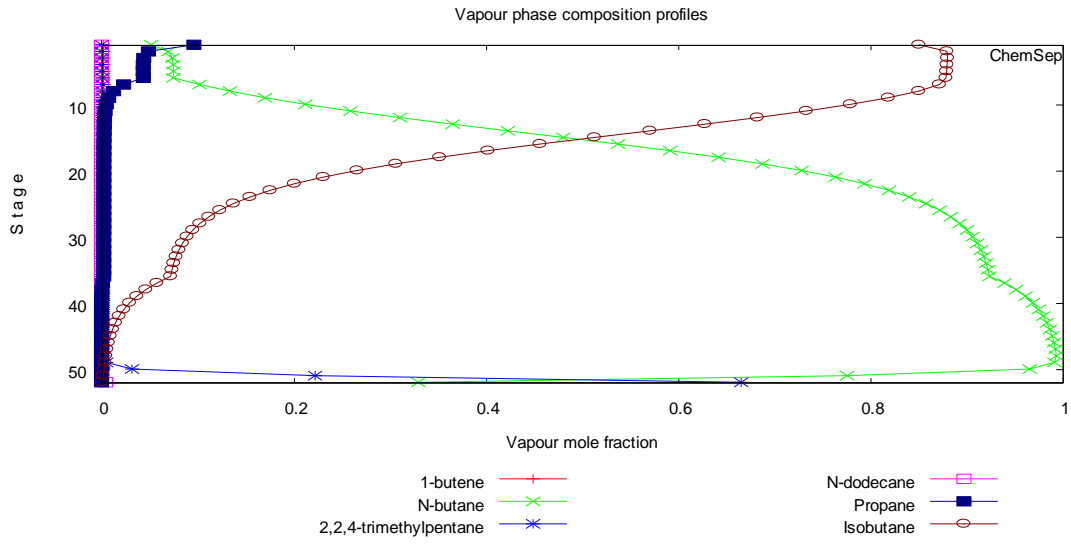


Ilustración 88. Perfil de composición de la fase vapor

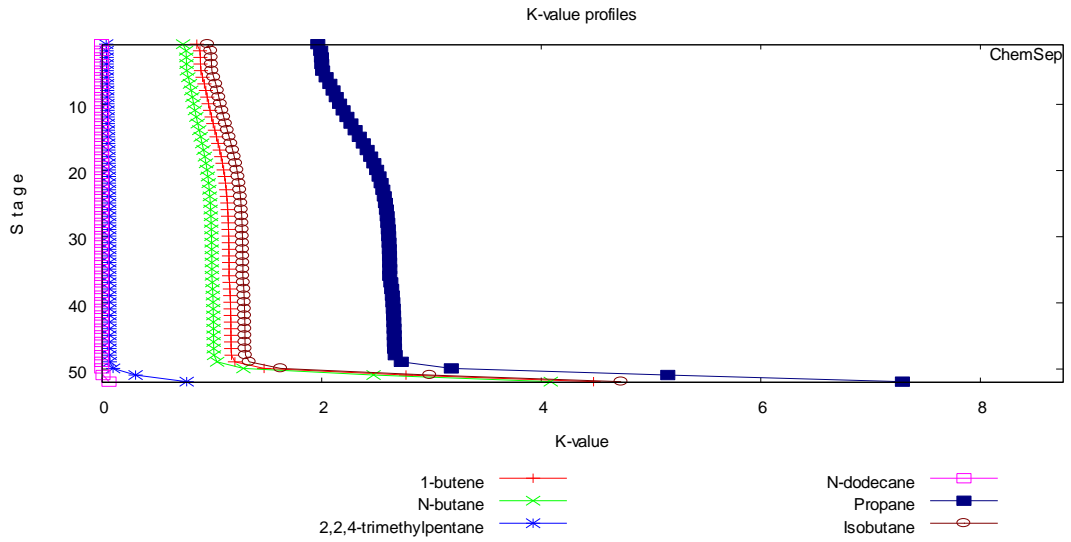


Ilustración 89. Perfil de K-values

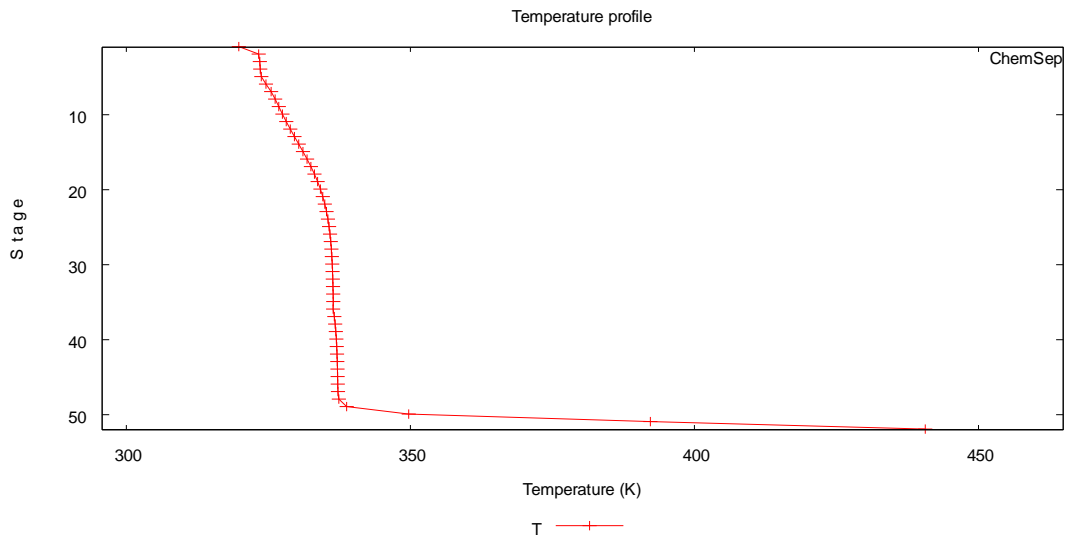


Ilustración 90. Perfil de temperatura

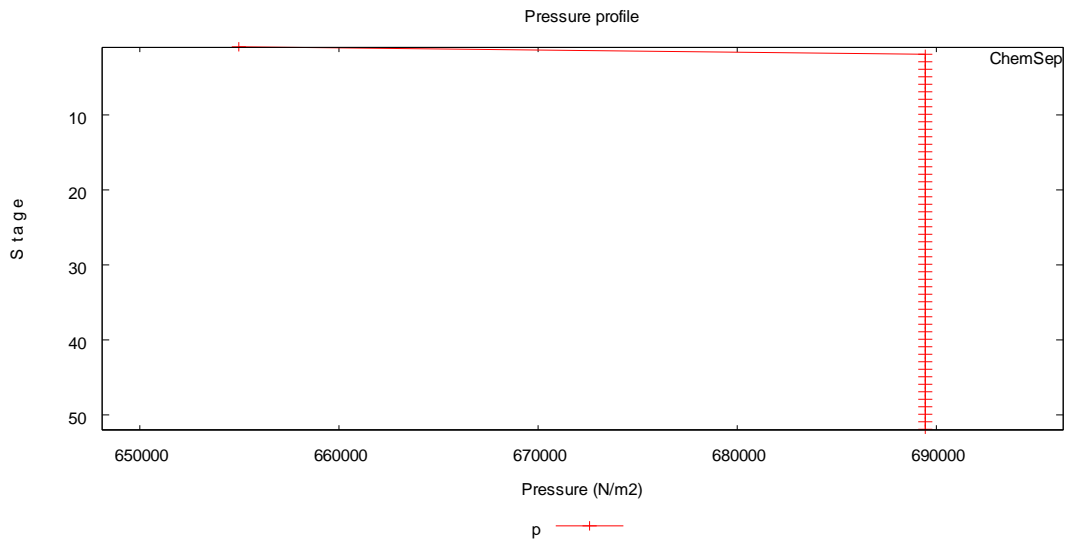


Ilustración 91. Perfil de presión

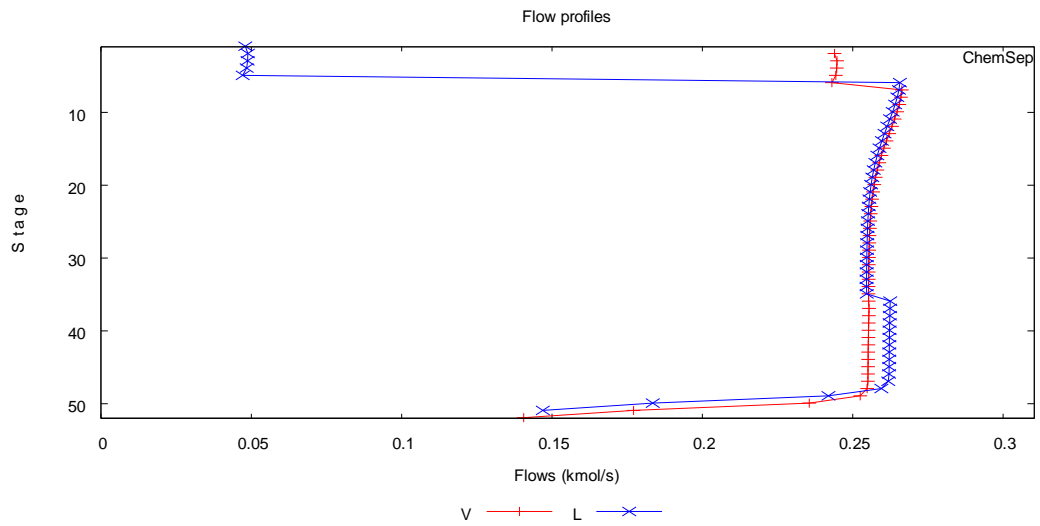


Ilustración 92. Perfil de caudal.

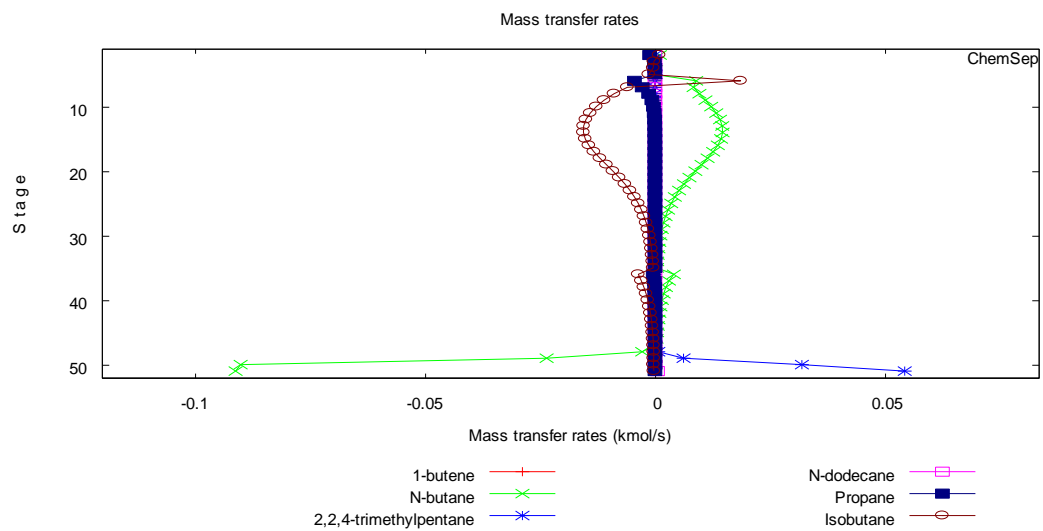


Ilustración 93. transferencia de materia

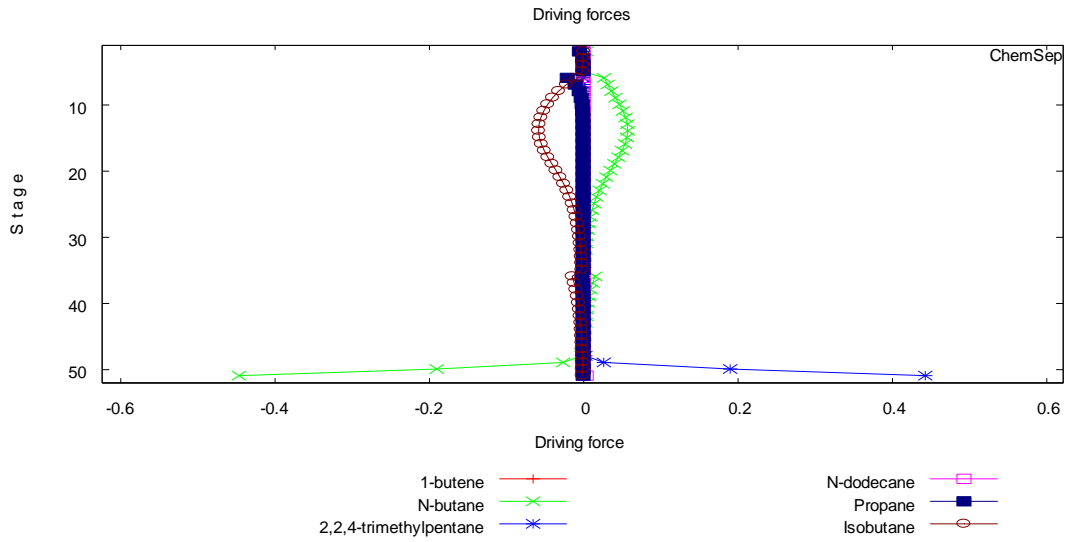


Ilustración 94. Fuerzas motrices

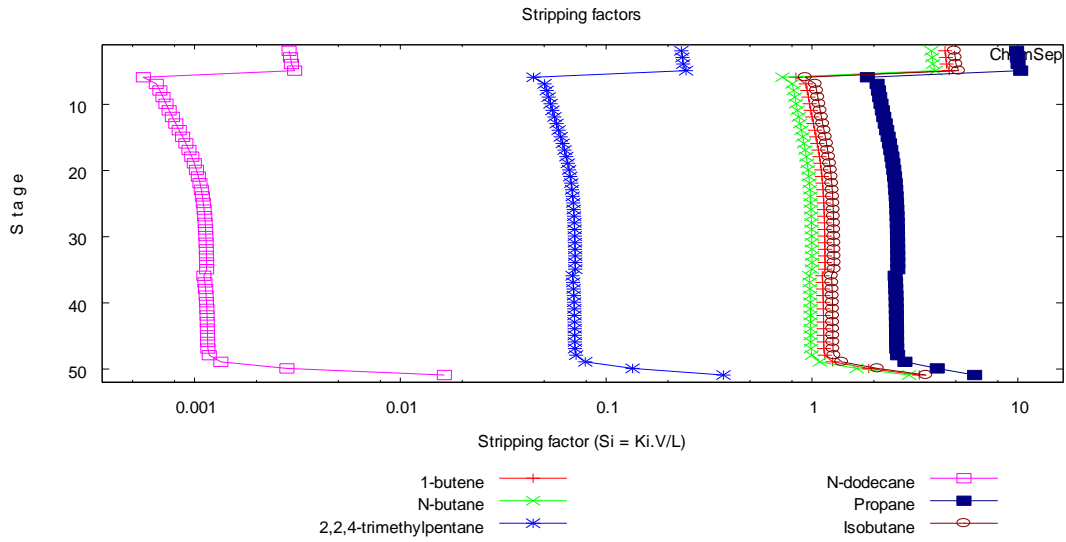


Ilustración 95. Factor de stripping

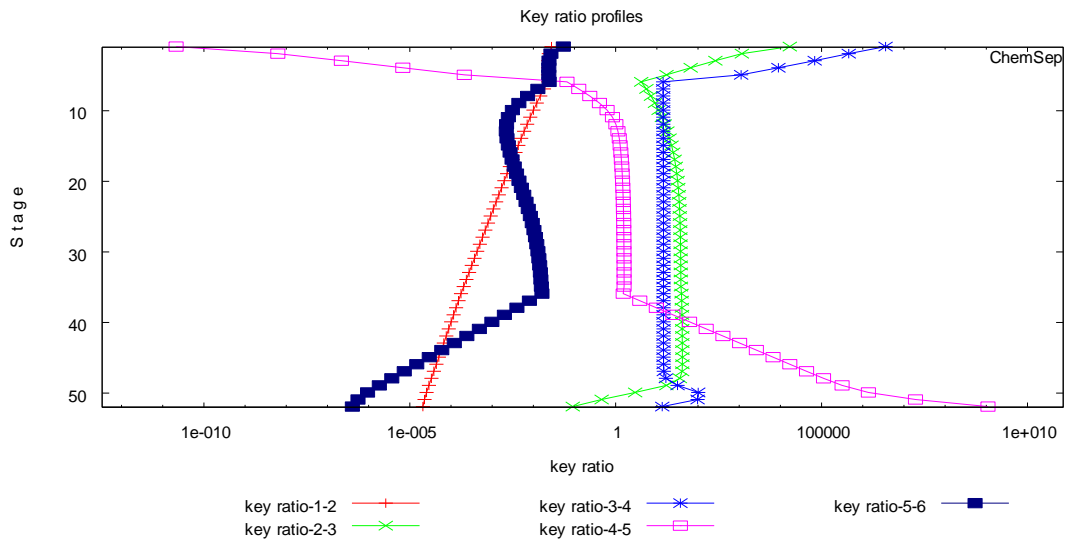


Ilustración 96. Perfil relación clave

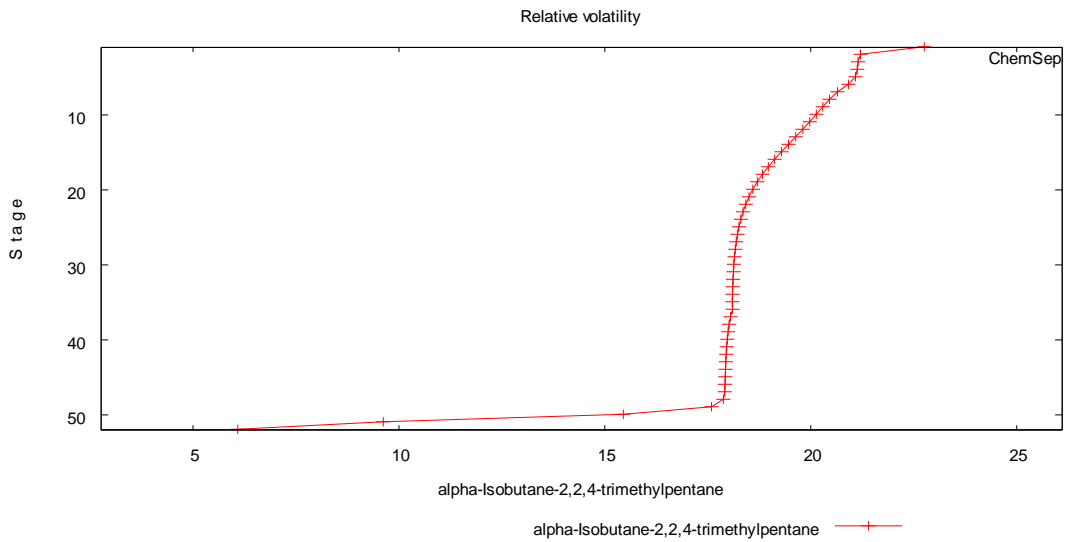


Ilustración 97. Volatilidad relativa

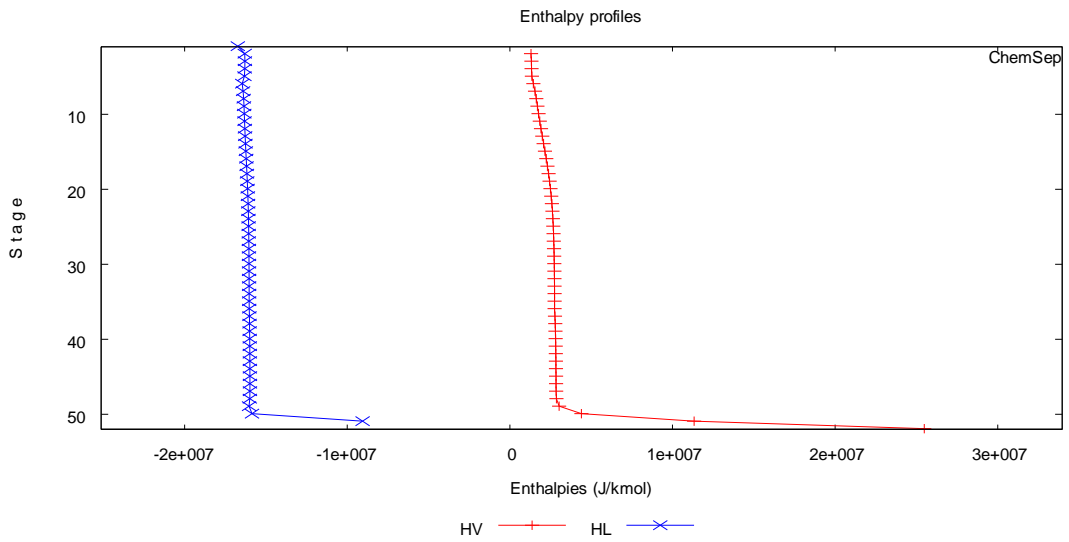


Ilustración 98. Perfil de entalpía

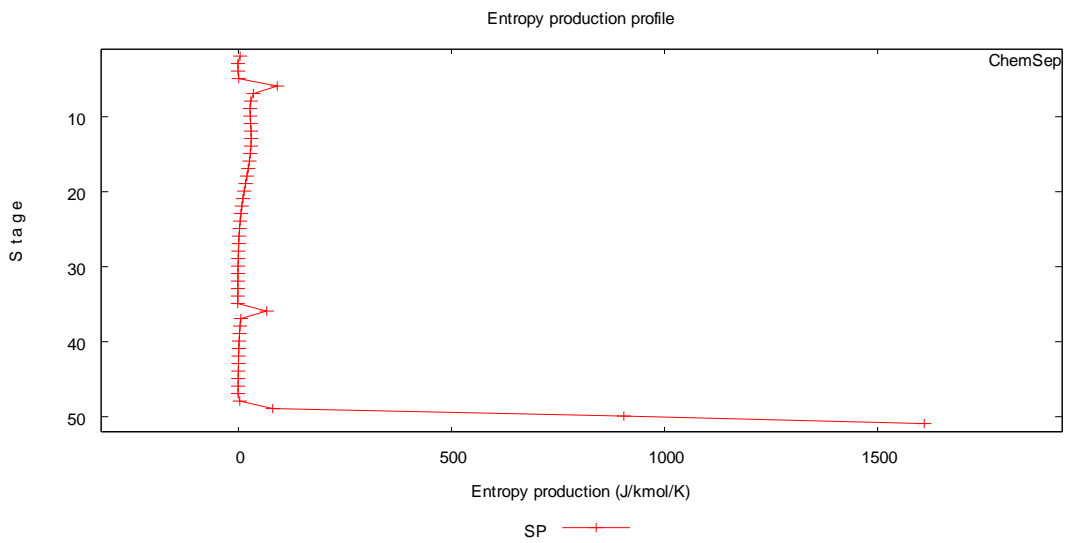


Ilustración 99. Perfil de producción de entropía

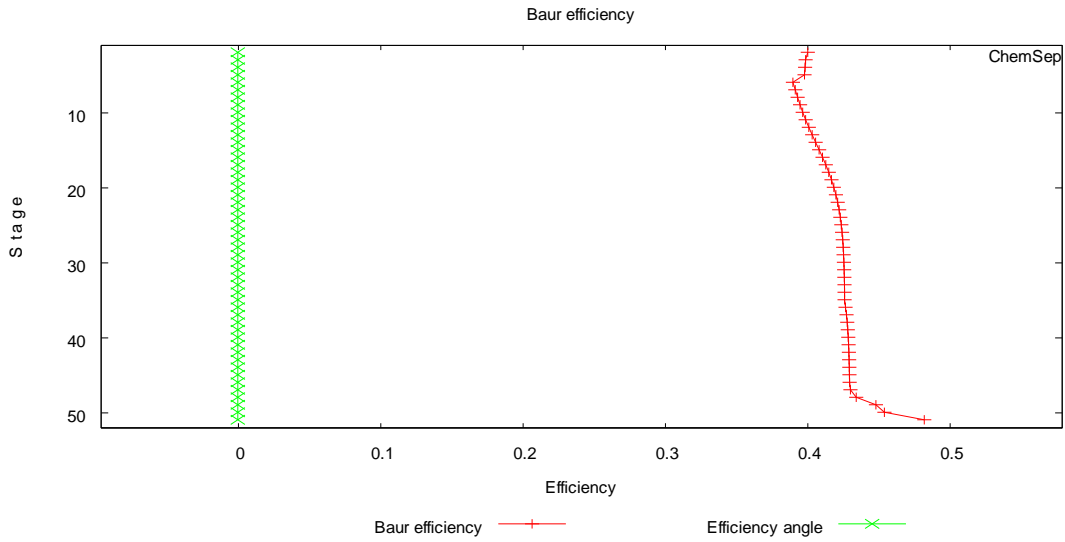


Ilustración 100. Eficiencia Baur

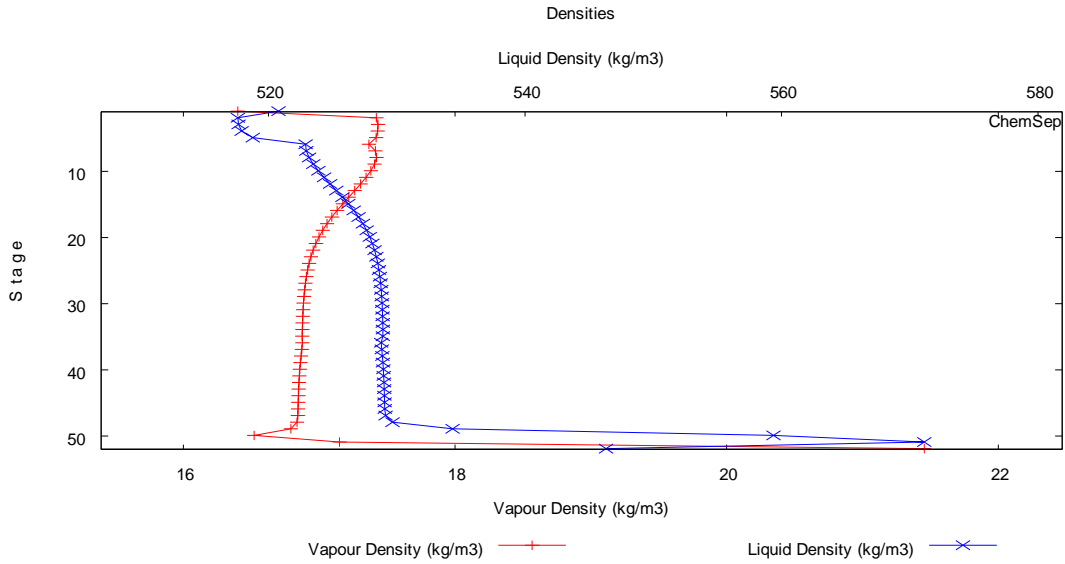


Ilustración 101. Densidad del líquido

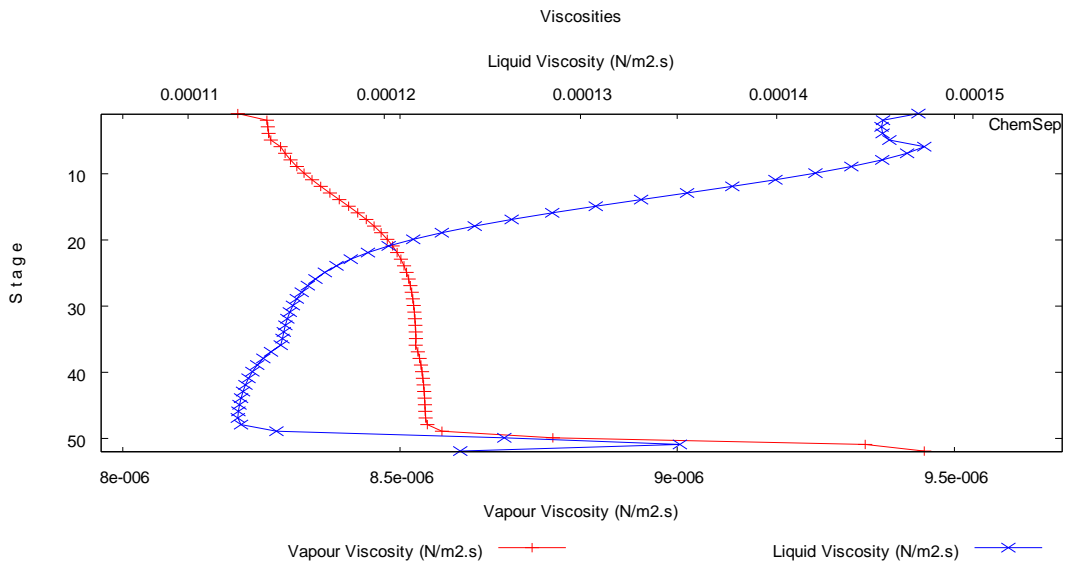


Ilustración 102. Viscosidad del líquido

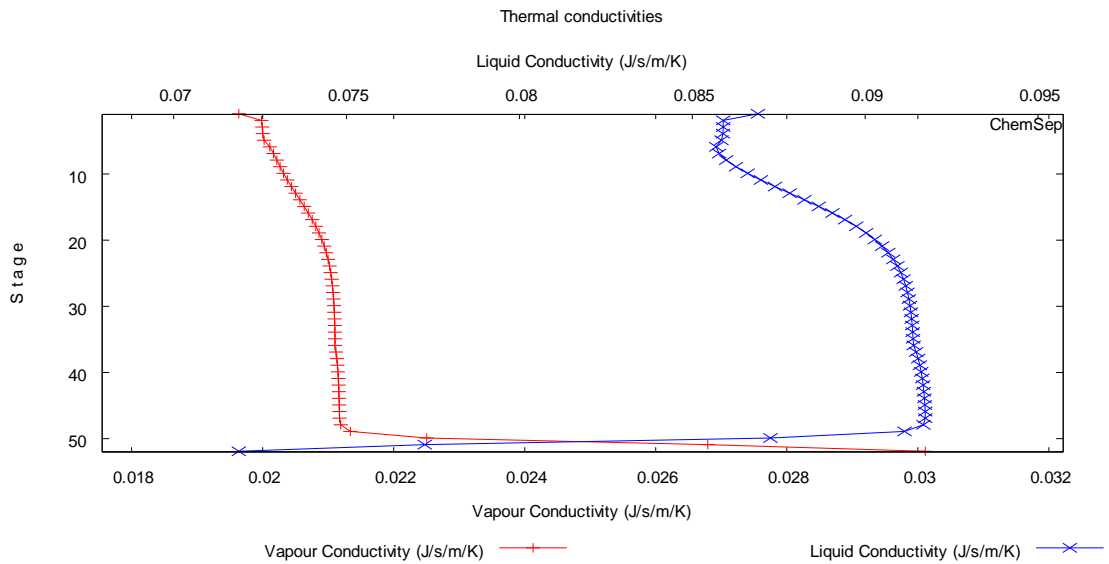


Ilustración 103. Conductividad térmica

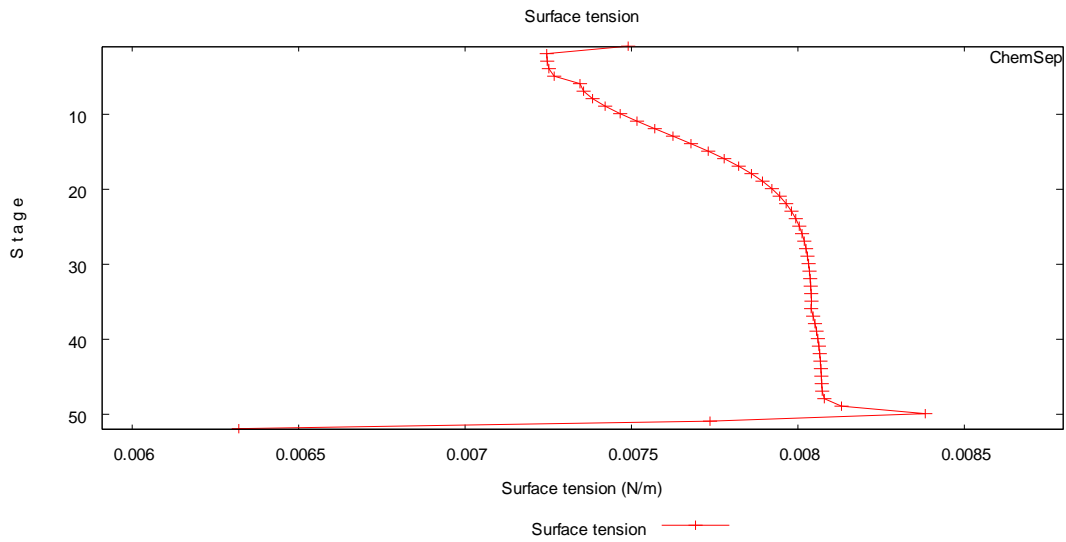


Ilustración 104. tensión superficial

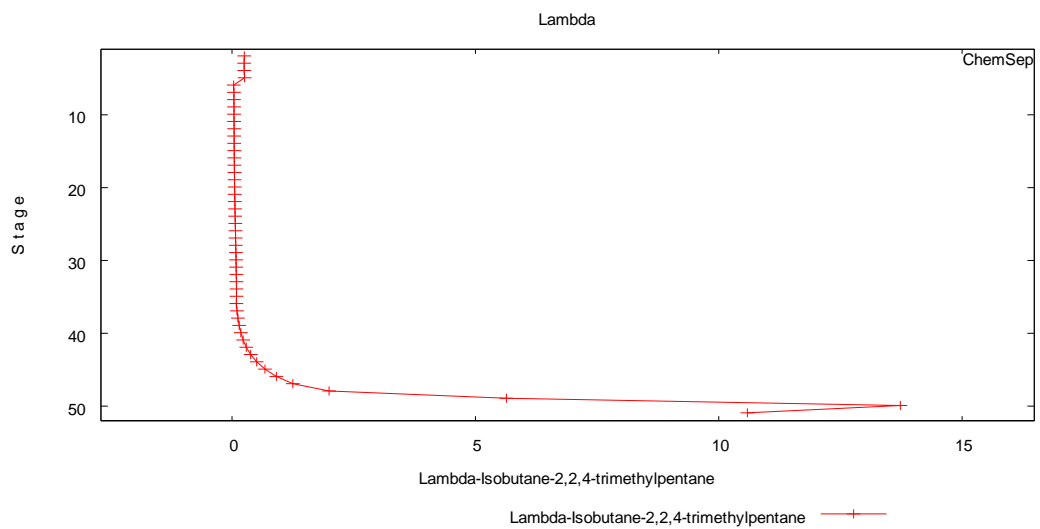


Ilustración 105. Lambda

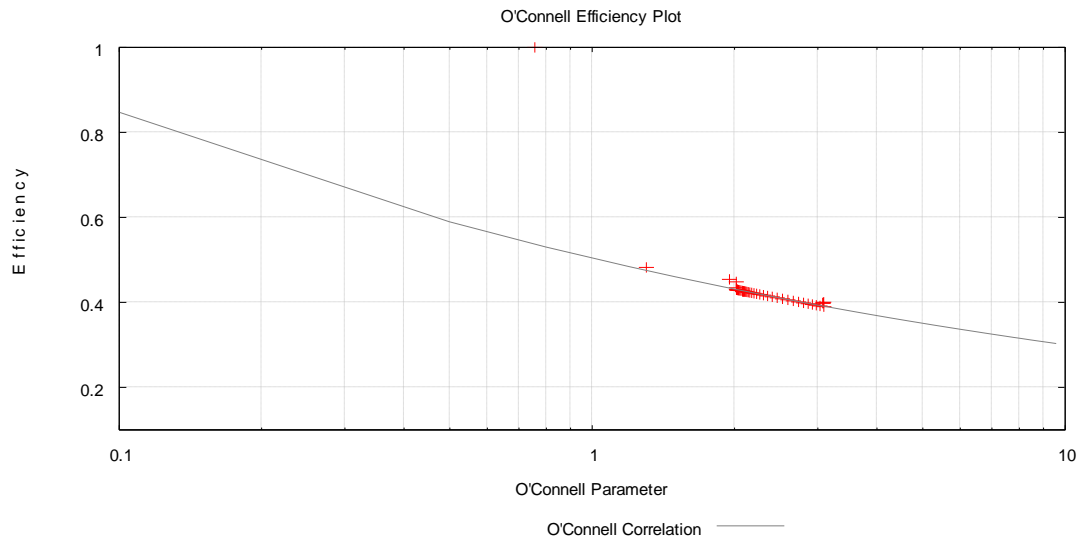


Ilustración 106. Eficiencia de O' Connell

iii. EQUIPO FLASH

Diagrama de Flujos:

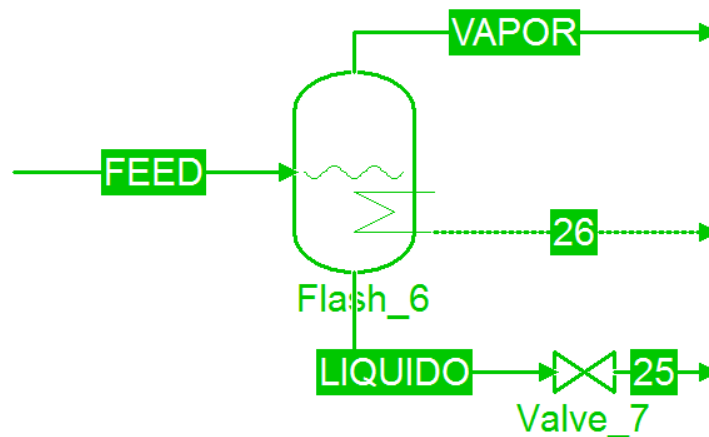


Ilustración 107. Equipo flash

La alimentación es la misma que la obtenida (que se verán a continuación en una tabla) en AspenOne. Los datos de entrada para el equipo flash son una presión de 100 psi y una temperatura de 119.6 F.

Stream	FEED	LIQUIDO	VAPOR	TRABAJO	Unit
TemperatureHigh				119.6	°F
TemperatureLow				119.6	°F
Work				-1.03013e+006	W
Material properties					
Pressure	126	100	100		psi
Temperature	125	119.6	119.6		°F
Flow rate	495.5	9.87197	485.628		lbmol / h
Mole frac 1-butene	0.003	0.00344662	0.00299092		
Mole frac n-C4H10	0.035	0.0466879	0.0347624		
Mole frac 2,2,4-trimethylpentane	0.00099	0.0156544	0.000691898		
Mole frac Adakane 12	1e-005	0.000489305	2.56565e-007		
Mole frac Propane	0.12	0.0622111	0.121175		
Mole frac Isobutane	0.841	0.871511	0.84038		

Tabla 30. Balance de materia, equipo flash

Resultados muy parecidos a los obtenidos en AspenOne.

Del programa podemos obtener varias gráficas de entre las cuales está la Tx (para la alimentación en este caso):

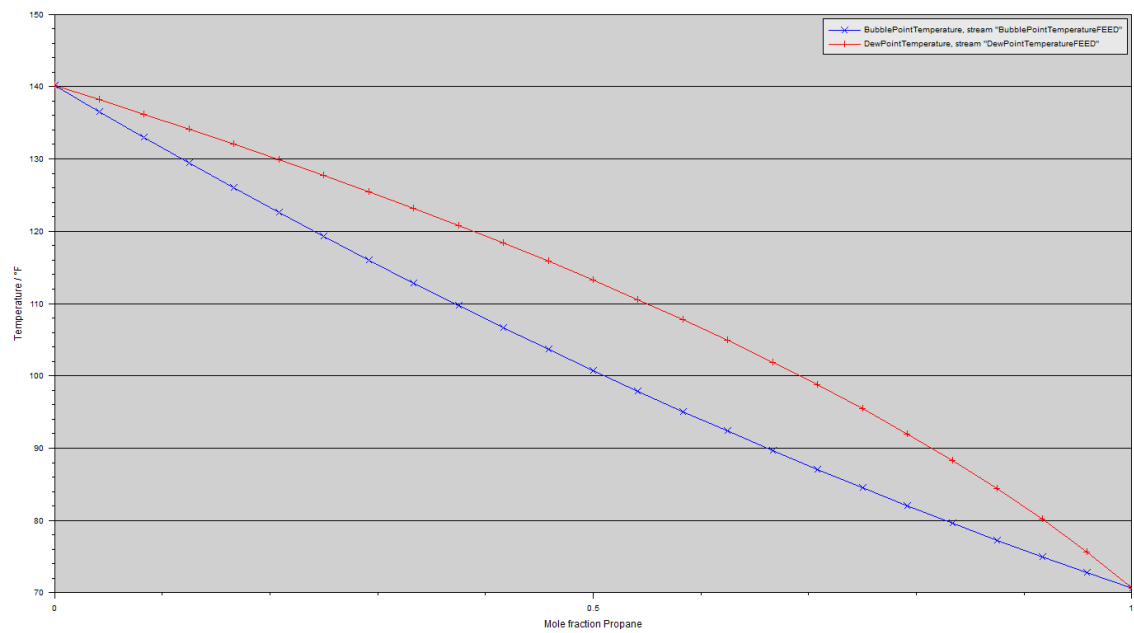


Ilustración 108. diagrama Tx, alimentación

iv. PLANTA PARCIAL. CONEXION FLASH-INTERCAMBIDORES-COLUMNAS

Estos equipos podemos conectarlos, suponiendo conocidas la alimentación al flash y a la desisobutanizadora. También introduciremos en esta parte los dos intercambiadores del que consta la planta. Todos los datos introducidos en los equipos corresponden a los anteriores incluyendo la temperatura de salida de una de las corrientes de salida de los intercambiadores, en este caso 186 F y 113 F, para las corrientes 28 y REACTOR_ ALIMEN, respectivamente y tanteando sus valores para que convergiera.

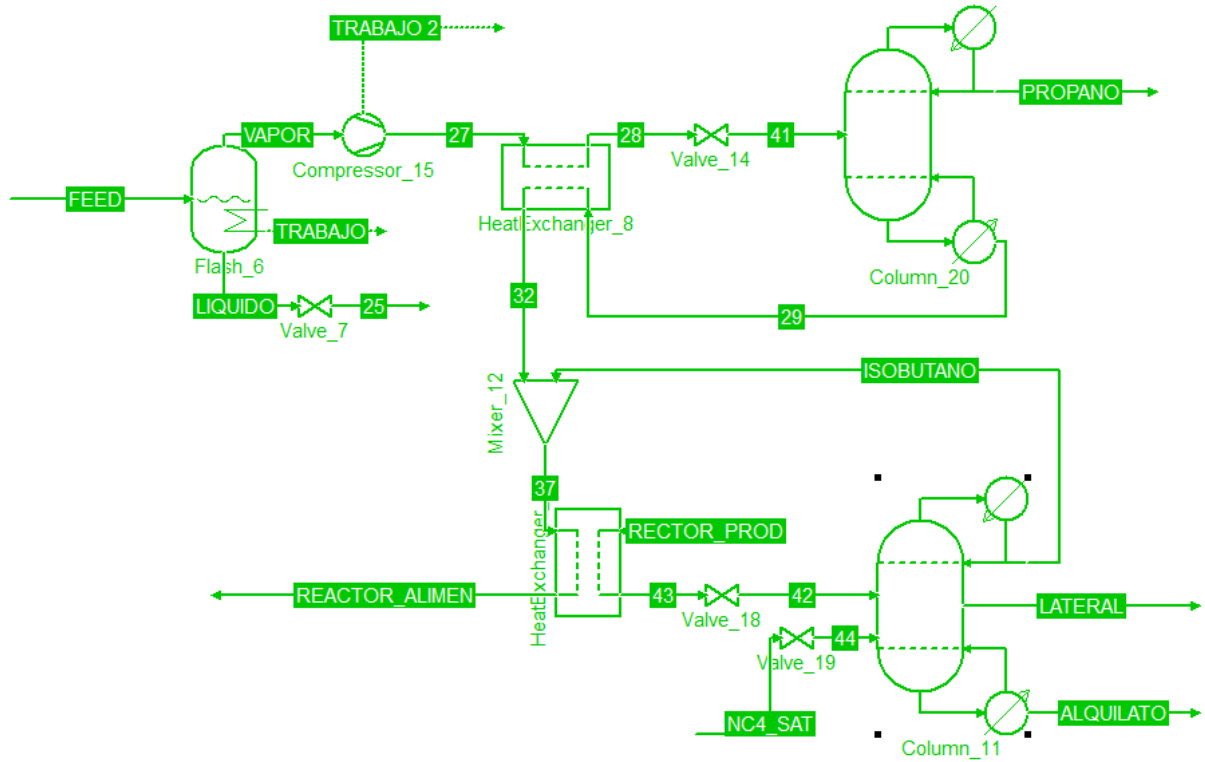


Ilustración 109. Diagrama parcial del proceso

Los resultados de las corrientes principales son:

Stream	FEED	RECTOR_PROD	NC4_SAT	VAPOR	LIQUIDO	Unit
Pressure	126	100	100	100	100	psi
Temperature	125	68.9	120	119.6	119.6	°F
Flow rate	495.5	1547.19	61	485.628	9.87197	lbmol / h
Mole frac 1-butene	0.003	0.002	0	0.00299092	0.00344662	
Mole frac n-C4H10	0.035	0.058	0.45	0.0347624	0.0466879	
Mole frac 2,2,4-trimethylpentane	0.00099	0.028	0	0.000691898	0.0156544	
Mole frac Adakane 12	1e-005	0.002	0	2.56565e-007	0.000489305	
Mole frac Propane	0.12	0.047	0.05	0.121175	0.0622111	
Mole frac Isobutane	0.841	0.863	0.5	0.84038	0.871511	

Stream	ISOBUTANO	TRABAJO	PROPANO	LATERAL	ALQUILATO	REACTOR_ALIMEN	TRABAJO 2	Unit
TemperatureHigh		119.6						°F
TemperatureLow		119.6						°F
Work							144467	W
Material properties								
Pressure	95		220	99.7	100	92		psi
Temperature	115.906		134.509	135.607	330.903	113		°F
Flow rate	1505.83		52.2294	52	50.3539	1939.23		lbmol / h
Mole frac 1-butene	0.00189364		0.000569224	0.00435316	0.000327675	0.0022041		
Mole frac n-C4H10	0.0629523		0.00158012	0.384532	0.0475739	0.0575459		
Mole frac 2,2,4-trimethylpentane	2.07038e-017		7.1657e-018	0.00226307	0.858	0.000173267		
Mole frac Adakane 12	4.83595e-020		8.67362e-019	1.39754e-006	0.0614512	6.42496e-008		
Mole frac Propane	0.050316		0.652073	4.48431e-006	2.25749e-008	0.0518501		
Mole frac Isobutane	0.884838		0.345777	0.608846	0.0326472	0.888227		

Tabla 31. Balance de materia, diagrama parcial

ANEXO II. CALCULO DE VOLATILIDADES RELATIVAS

ANEXO II. CALCULO DE VOLATILIDADES RELATIVAS

Sabemos que se definen los "K-values" como :

$$K_i = \frac{\gamma_i P_i^0}{P}$$

El coeficiente de actividad γ_i lo supondremos cercano a la unidad, es decir , comportamiento ideal.

Para obtener la presión de vapor de los mismos nos ayudaremos de las ecuaciones de Frost-Kalkwarf-Thodos de cada una (sacadas de la página web <http://www.therc.org/kdb/>):

ISOBUTANO:

TEMPERATURA DE EBULLICION: 261.42 K

Ecuación de Frost-Kalkwarf-Thodos:

$$\ln(P_v) = -0.416723 \cdot \ln(T) - 4.577132 \cdot \frac{10^3}{T} + 7.351351 \cdot 10^1 + 1.514279 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$$

[PVP] Vapor pressure of ISOBUTANE

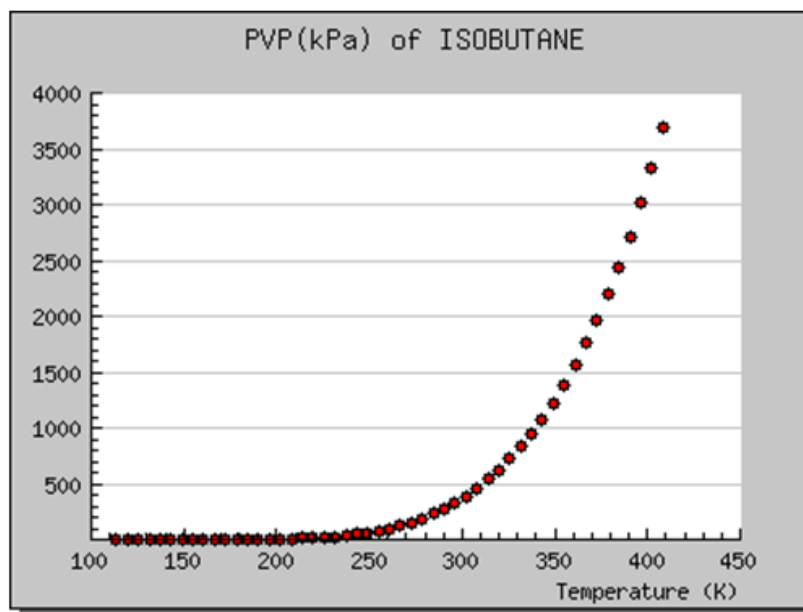


Ilustración 110. Isobutano

PROPANO

TEMPERATURA DE EBULLICION: 231 K

Ecuación de Frost-Kalkwarf-Thodos:

$$\ln(P_v) = -5.395526 \cdot \ln(T) - 3.383994 \cdot \frac{10^3}{T} + 4.814260 \cdot 10^1 + 9.132115 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

[PVP] Vapor pressure of PROPANE

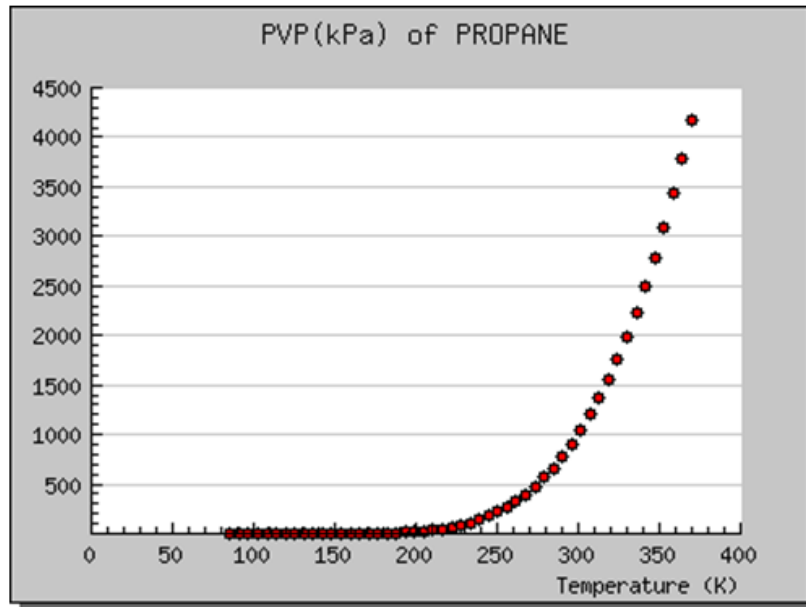


Ilustración 111. Propano

N-BUTANO

TEMPERATURA DE EBULLICION: 272.60 K

Ecuación de Frost-Kalkwarf-Thodos:

$$\ln(P_v) = -6.922293 \cdot \ln(T) - 4.346626 \cdot \frac{10^3}{T} + 5.870291 \cdot 10^1 + 9.152712 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

[PVP] Vapor pressure of N-BUTANE

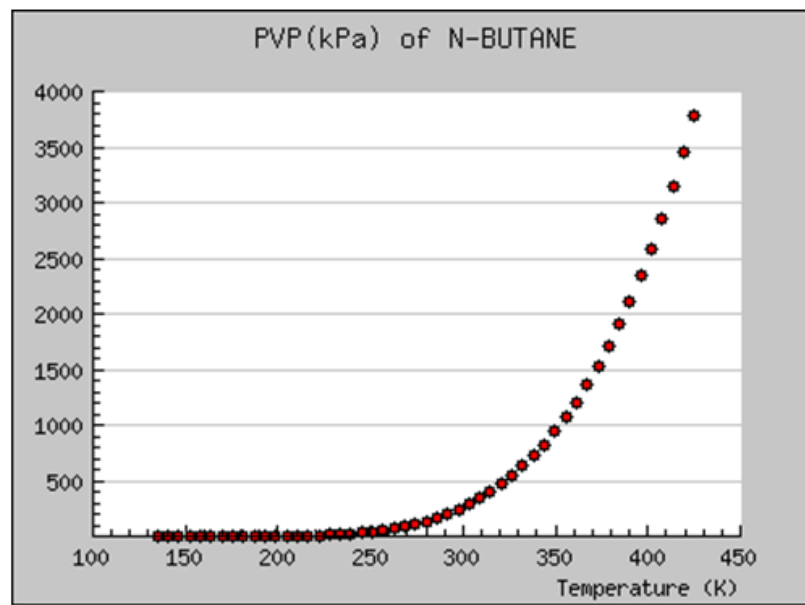


Ilustración 112. N-butano

ISOCTANO

TEMPERATURA DE EBULLICION: 372.37 K

Ecuación de Frost-Kalkwarf-Thodos:

$$\ln(P_v) = -10.88582 \cdot \ln(T) - 7.041769 \cdot \frac{10^3}{T} + 8.674583 \cdot 10^1 + 8.872766 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

[PVP] Vapor pressure of 2,2,4-TRIMETHYLPENTANE

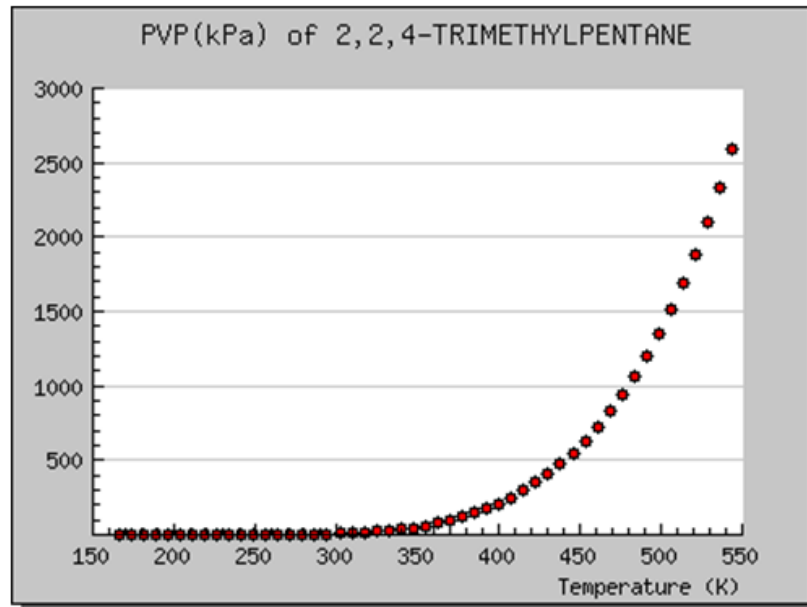


Ilustración 113. Isooctano

DODECANO

TEMPERATURA DE EBULLICIÓN: 489.470 K

Ecuación de Frost-Kalkwarf-Thodos:

$$\ln(P_v) = -13.98384 \cdot \ln(T) - 1.120045 \cdot \frac{10^4}{T} + 1.127229 \cdot 10^2 + 5.788573 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

[PVP] Vapor pressure of N-DODECANE

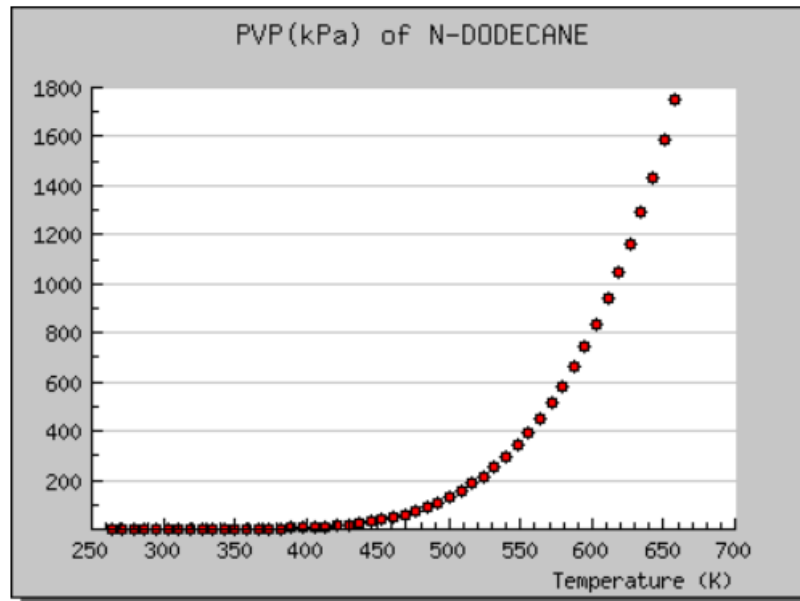


Ilustración 114. N-dodecano

1-BUTENO

TEMPERATURA DE EBULLICION: 266.89 K

Ecuación de Frost-Kalkwarf-Thodos:

$$\ln(P_v) = -7.789791 \cdot \ln(T) - 4.709829 \cdot \frac{10^3}{T} + 6.434735 \cdot 10^1 + 9.816232 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

[PVP] Vapor pressure of 1-BUTENE

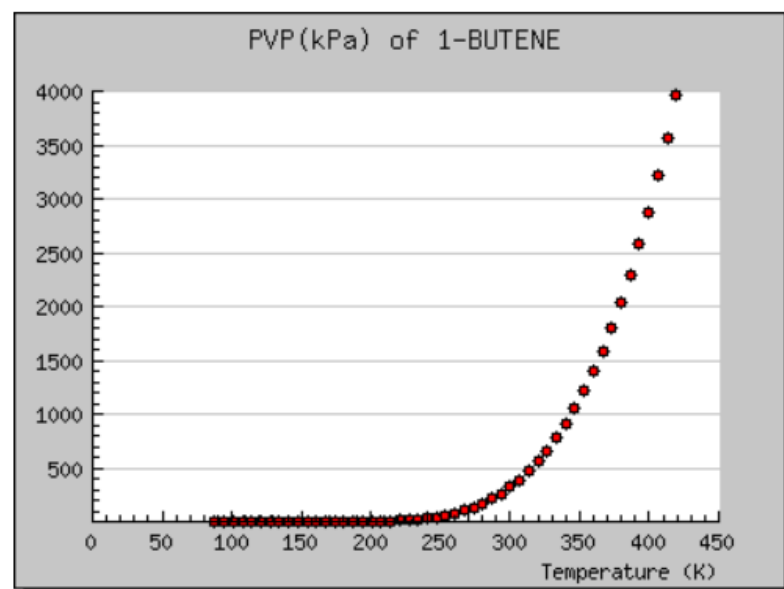


Ilustración 115. 1-buteno

Para el cálculo de las volatilidades relativas necesitamos una serie de datos:

- Temperatura de operación de la columna
- Presión de operación de la columna

	Despropanizadora	Desisobutanizadora
Temperatura (K)~	338.15	381.48
Presión (KPa)	1517.24	655.17

Tabla 32. Presión y Temperatura de las columnas

Para estos valores y los distintos componentes tenemos los siguientes valores de Presión de vapor y "K-values":

Componentes	Despropanizadora		Desisobutanizadora	
	Presión de vapor (KPa)	"K-Values"	Presión de vapor (KPa)	"K-Values"
Isobutano	964	0.63	2310	3.525
Propano	2341	1.54	5062	7.726
n-butano	723	0.47	1798	2.744
Isooctano	34.55	0.02277	130	0.198
Dodecano	0.3	0.00019	2.95	0.0045
1-buteno	482	0.317	1245	1.9

Tabla 33. Volatilidades relativas

También tenemos que determinar cuáles son los componentes claves pesados y ligeros a separar en cada columna. En la despropanizadora tenemos que separar el propano del isobutano, siendo estos, por tanto los componentes claves. En la desisobutanizadora lo haremos con el isobutano del isooctano. Los componentes ligeros son los que poseen el menor punto de ebullición por lo que los componentes claves son:

Tipo de componente	Despropanizadora	Desisobutanizadora
Componente ligero clave (Temperatura de ebullición en K)	Propano (231)	Isobutano (261.42)
Componente pesado clave (Temperatura de ebullición en K)	Isobutano (261.42)	n-butano (272.6)

Tabla 34. Componentes claves

Por lo que la volatilidad relativa la podemos calcular dividiendo el "K-value" del componente pesado por los demás:

Componente	Despropanizadora		Componente	Desisobutanizadora	
	"K-Values"	Volatilidad relativa		"K-Values"	Volatilidad relativa
Isobutano _{CP}	0.63	1	Isobutano _{CL}	3.525	1.28
Propano _{CL}	1.54	2.44	Propano	7.726	2.81
n-butano	0.47	0.74	n-butano _{CP}	2.744	1
Isooctano	0.02277	0.036	Isooctano	0.198	0.07
Dodecano	0.00019	0.0003	Dodecano	0.0045	0.0016
1-buteno	0.317	0.5	1-buteno	1.9	0.69

Tabla 35. K-Values y volatilidades relativas

ANEXO III. ENGINEERING EQUATION SOLVER. VOLUMEN DE REACTOR

ANEXO III. ENGINEERING EQUATION SOLVER. VOLUMEN DE REACTOR

Las ecuaciones correspondientes al cálculo del volumen del reactor se realizó mediante EES:

```
"A=isobutano,
B=1-buteno,
R=isoctano
S=Dodecano"

"Producción de Isooctano"

P_R=166474,79*1000/(453,59*24*360): "lbmol/h"

"Cantidad que le llega a cada reactor"

R_R=P_R/3: "lbmol/h"

"Selectividad"

S=0,95:
S=R_R/(R_R+R_S):

"Suponemos que solo hay A, B y R"

m_R=R_R: "lbmol/h"
m_B=31350*1000/(453,59*24*360): "lbmol/h"

"Concentración molar total"

c_T=9610/(453,59*35,314):

"Concentración componenetes de entrada a reactor 1"

SC=m_A+m_B+m_R

c_R=m_R/SC*c_T*beta: "Kmol/m^3"
c_B=m_B/SC*c_T*beta: "Kmol/m^3"
c_A=m_A/SC*c_T*beta: "Kmol/m^3"

"Factor de conversión"

beta=453,59*1/1000*35,31 "(lbmol/ft^3)/(Kmol/m^3)"

"Velocidades de reacción"

R_1=k_1*c_A*c_B: "Kmol/(m^3·s)"
R_2=k_2*c_R*c_B: "Kmol/(m^3·s)"

"Constantes de velocidad"

E_1=15556 "cal/mol"
E_2=19444 "cal/mol"
A_1=1,663e9 "m^3·s/Kmol"
A_2=4,158e12 "m^3·s/Kmol"
k_1=A_1*exp(-E_1/(R*T_op)); "m^3·s/Kmol"
k_2=A_2*exp(-E_2/(R*T_op)); "m^3·s/Kmol"
R=1,987; "cal/(mol·K)"
T_op=(T+459,67)/1,8; "K"
T=70 "F"

gamma=453,59*1/1000*1/3600:
```

"Volumen reactor en m³ "

R_{SSI}=R_S*gamma: "Kmol/m³"

V_S=R_{SSI}/R₂: "m³"

V_{Spies}=V_S*35,31: "ft³"

Que formateadas:

$$P_R = 166474,79 \cdot \frac{1000}{453,59 \cdot 24 \cdot 360}$$

$$R_R = \frac{P_R}{3}$$

$$S = 0,95$$

$$S = \frac{R_R}{R_R + R_S}$$

$$m_R = R_R$$

$$m_B = 31350 \cdot \frac{1000}{453,59 \cdot 24 \cdot 360}$$

$$c_T = \frac{9610}{453,59 \cdot 35,314}$$

$$SC = m_A + m_B + m_R$$

$$c_R = \frac{m_R}{SC} \cdot c_T \cdot b$$

$$c_B = \frac{m_B}{SC} \cdot c_T \cdot b$$

$$c_A = \frac{m_A}{SC} \cdot c_T \cdot b$$

$$b = 453,59 \cdot \frac{1}{1000} \cdot 35,31$$

$$R_1 = k_1 \cdot c_A \cdot c_B$$

$$R_2 = k_2 \cdot c_R \cdot c_B$$

$$E_1 = 15556$$

$$E_2 = 19444$$

$$A_1 = 1,663 \times 10^9$$

$$A_2 = 4,158 \times 10^{12}$$

$$k_1 = A_1 \cdot \exp \left[\frac{-E_1}{R \cdot T_{op}} \right]$$

$$k_2 = A_2 \cdot \exp \left[\frac{-E_2}{R \cdot T_{op}} \right]$$

$$R = 1,987$$

$$T_{op} = \frac{T + 459,67}{1,8}$$

$$T = 70$$

$$g = 453,59 \cdot \frac{1}{1000} \cdot \frac{1}{3600}$$

$$R_{SSI} = R_S \cdot g$$

$$V_S = \frac{R_{SSI}}{R_2}$$

$$V_{Spies} = V_S \cdot 35,31$$

ANEXO IV. MECANISMO DE REACCION Y BALANCE DE MASA PARA LA ALQUILACION DE ISOBUTANO CON BUTENO

ANEXO IV. MECANISMO DE REACCIÓN Y BALANCE DE MASA PARA LA ALQUILACIÓN DE ISOBUTANO CON BUTENO^{[29],[32]}

<p>Initiation reactions</p> $C_4^+ + HX \xrightarrow{k_1} C_4^+ X^-$ $C_4^+ X^- + iC_4 \xrightarrow{k_2} C_4 + iC_4^+ X^-$ <p>Primary reactions</p> $iC_4^+ X^- + C_4 \xrightarrow{k_3} iC_4^+ X^-$ $iC_4^+ X^- + iC_4 \xrightarrow{k_4} iC_4 + iC_4^+ X^-$ <p>Self-alkylation reactions</p> $iC_4^+ X^- \xrightarrow{k_5} iC_4^+ + HX$ $iC_4^+ X^- + iC_4 \xrightarrow{k_6} iC_4^+ X^-$ $iC_4^+ X^- + iC_4 \xrightarrow{k_7} iC_4 + iC_4^+ X^-$ <p>Destructive alkylation reactions</p> $iC_4^+ X^- \xrightarrow{k_8} iC_4^+ + HX$ $iC_4^+ + iC_4 X^- \xrightarrow{k_9} iC_4^+ + iC_4 X^-$ $iC_4^+ + HX \xrightarrow{k_{10}} iC_4^+ X^-$ $iC_4^+ X^- + iC_4 \xrightarrow{k_{11}} iC_4 + iC_4^+ X^-$ $iC_4^+ X^- + iC_4 \xrightarrow{k_{12}} iC_4 + iC_4^+ X^-$ $iC_4^+ X^- + C_4 \xrightarrow{k_{13}} iC_4^+ X^-$ $iC_4^+ X^- + iC_4 \xrightarrow{k_{14}} iC_{10} + iC_4^+ X^-$ $iC_4^+ + iC_4 X^- \xrightarrow{k_{15}} iC_4^+ X^-$ $iC_4^+ X^- + iC_4 \xrightarrow{k_{16}} iC_4 + iC_4^+ X^-$ $iC_{10}^+ X^- \xrightarrow{k_{17}} iC_4^+ + iC_4^+ X^-$ $iC_4^+ X^- + iC_4 \xrightarrow{k_{18}} iC_4 + iC_4^+ X^-$ $iC_4^+ X^- + C_4 \xrightarrow{k_{19}} iC_4^+ X^-$ $iC_{10}^+ X^- + iC_4 \xrightarrow{k_{20}} iC_{10} + iC_4^+ X^-$	<p>(a) Material balance on reactants and Associated consumption rates.</p> $-r_{C_4} = -k_1[C_4^+][X^-] + k_2[iC_4^+ X^-][iC_4] +$ $k_3[iC_4^+ X^-][iC_4] + k_4[iC_4^+ X^-][iC_4] +$ $k_5[iC_4^+ X^-][iC_4] + k_6[iC_4^+ X^-][iC_4] +$ $k_7[iC_4^+ X^-][iC_4] + k_{11}[iC_4^+ X^-][iC_4] +$ $-r_{C_{10}} = -k_1[C_4^+][HX] + k_{11}[iC_4^+ X^-][C_4^+] +$ $k_{12}[iC_4^+ X^-][C_4^+] + k_{13}[iC_4^+ X^-][C_4^+]$ <p>(b) Product formation equations.</p> $r_{C_4} = k_1[C_4^+][X^-][iC_4]$ $r_{C_3} = k_2[iC_4^+ X^-][iC_4]$ $r_{C_{10}} = k_3[iC_4^+ X^-][iC_4]$ $r_{C_7} = k_4[iC_4^+ X^-][iC_4]$ $r_{C_6} = k_5[iC_4^+ X^-][iC_4]$ $r_{C_{10}} = k_6[iC_4^+ X^-][iC_4]$ $r_{C_{10}} = k_7[iC_4^+ X^-][iC_4]$ $r_{C_{10}} = k_8[iC_4^+ X^-][iC_4]$ $r_{C_{10}} = k_9[iC_4^+ X^-][iC_4]$ <p>(c) Olefinic intermediate rate equations</p> $r_{C_{10}} = 0 = -k_9[iC_4^+ X^-] - k_{10}[iC_4^+][iC_4^+ X^-]$ $r_{C_{10}} = 0 = -k_{11}[iC_4^+][iC_4^+ X^-] + k_{12}[iC_4^+ X^-] -$ $k_{13}[iC_4^+][HX] - k_{14}[iC_4^+][iC_4^+ X^-]$ $r_{C_{10}} = 0 = -k_{15}[iC_4^+ X^-] - k_{16}[iC_4^+][iC_4^+ X^-]$ <p>(d) Carbonium ion rate equations.</p> $r_{C_{10}^+} = 0 = -k_1[C_4^+][HX] - k_2[C_4^+ X^-][iC_4]$ $r_{C_{10}^+} = 0 = -r_{C_4} - k_3[iC_4^+ X^-] - k_{10}[iC_4^+][iC_4^+ X^-] -$ $k_{11}[iC_4^+ X^-][C_4^+] - k_{12}[iC_4^+][iC_4^+ X^-] - k_{13}[iC_4^+][iC_4^+ X^-]$ $r_{C_{10}^+} = 0 = -k_{14}[iC_4^+][HX] - k_4[iC_4^+ X^-][iC_4]$ $r_{C_{10}^+} = 0 = -k_5[iC_4^+ X^-] - k_6[iC_4^+ X^-][iC_4] - k_{18}[iC_4^+ X^-][C_4^+]$ $r_{C_{10}^+} = 0 = -k_{19}[iC_4^+ X^-][iC_4^+] - k_7[iC_4^+ X^-][iC_4] - k_{20}[iC_4^+ X^-][C_4^+]$ $r_{C_{10}^+} = 0 = -k_{20}[C_4^+][iC_4^+ X^-] + k_{10}[iC_4^+ X^-][iC_4] -$ $k_8[iC_4^+ X^-][iC_4] - k_{17}[iC_4^+ X^-]$ $r_{C_{10}^+} = 0 = -k_{18}[iC_4^+][iC_4^+ X^-] - k_7[iC_4^+ X^-][iC_4]$ $r_{C_{10}^+} = 0 = -k_{19}[iC_4^+ X^-][C_4^+] - k_8[iC_4^+ X^-][iC_4]$ $r_{C_{10}^+} = 0 = -k_{20}[iC_4^+ X^-][C_4^+] - k_{18}[iC_4^+ X^-][iC_4] - k_{17}[iC_4^+ X^-]$
---	--

Ilustración 116. Mecanismo de reacción

ANEXO V. PROPIEDADES TERMOFISICAS DE LOS DISTINTOS HIDROCARBUROS QUE INTERVIENEN EN EL PROCESO

ANEXO V. PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DE LOS DISTINTOS HIDROCARBUROS QUE INTERVIENEN EN EL PROCESO^[34]

ISOBUTANO. CAS 75-28-5

PROPIEDADES CRÍTICAS Y FACTOR ACENTRICO

TEMPERATURA DE CONGELAMIENTO: 113.54 K

TEMPERATURA DE EBULLICION: 272.65 K

TEMPERATURA CRITICA: 407.80 K

PRESION CRITICA: 36.40 bar

VOLUMEN CRITICO: 259 ml/mol

DENSIDAD CRITICA: 0.2244 g/mol

FACTOR DE COMPRESIBILIDAD CRITICO: 0.278

FACTOR ACENTRICO: 0.184

DENSIDAD DEL SOLIDO A -159,61 K: 0.8544 g/mol

ENTALPIA DE VAPORIZACION:

$$HVAP = A \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \left[\frac{kJ}{mol}, T = K\right]$$

A=33.0198, T_c=408.14, n=0.3920, T_{MIN}=113.54, T_{MAX}=425.18, T=261.43 , HVAP=21.396

ENTALPIA DE VAPORIZACION AL PUNTO DE EBULLICION: 21,396

ENTALPIA DE FUSION EN EL PUNTO DE CONGELAMIENTO (TCONG=113.54 K) :4.540 $\frac{kJ}{mol}$

SOLUBILIDAD $\left(\frac{J}{cm^3}\right)^{0.5}$ Y VOLUMEN LIQUIDO $\left(\frac{cm^3}{mol}\right)$:

SOLUBILIDAD: 14.026

VOLUMEN LIQUIDO: 97.709

AREA $\left(\frac{cm^2}{mol}\right)$ Y VOLUMEN $\left(\frac{cm^3}{mol}\right)$ DE VAN DER WAALS:

AREA: 6.390E9

VOLUMEN: 47.790

RADIO DE GIRO (ANGSTROM): 2.948

MOMENTO DIPOLO EN GAS (DEBYE): 0.132

TENSION SUPERFICIAL $\left(\frac{dyna}{cm}, T = K\right)$:

$$\sigma = A \left(1 - \frac{T}{B}\right)^n$$

A=52.165, B=406.14, n = 1.2330, $T_{\text{MIN}}=113.54$, $T_{\text{MAX}}=425.18$, T= 298.15, $\sigma=9.84$

1-BUTENO. CAS 106-98-9

PROPIEDADES CRÍTICAS Y FACTOR ACENTRICO

TEMPERATURA DE CONGELAMIENTO: 87.80 K

TEMPERATURA DE EBULLICION: 276.87 K

TEMPERATURA CRITICA: 419.59 K

PRESION CRITICA: 40.20 bar

VOLUMEN CRITICO: 239.9 ml/mol

DENSIDAD CRITICA: 0.2338 g/mol

FACTOR DE COMPRESIBILIDAD CRITICO: 0.276

FACTOR ACENTRICO: 0.187

DENSIDAD DEL LIQUIDO $\rho = AB\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^n \left[\frac{g}{mL}\right]$, T = K:

A=0.23380, B= 0.26884, C= 418.59, n= 0.28530, $T_{\text{MIN}}=87.80$, $T_{\text{MAX}}=418.59$, T=298.15, $\rho=0.5880$

DENSIDAD DEL SOLIDO A -185.35 K: 0.9370 g/mol

ENTALPIA DE VAPORIZACION:

$$HVAP = A \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \left[\frac{kJ}{mol}, T = K\right]$$

A=33.3901, $T_c=419.59$, n=0.3930, $T_{\text{MIN}}=87.80$, $T_{\text{MAX}}=419.59$, T=266.90 , HVAP=22.443

ENTALPIA DE VAPORIZACION AL PUNTO DE EBULLICION ($T_{\text{EB}}=266.90$ K): 22.443 $\frac{kJ}{mol}$

ENTALPIA DE FUSION EN EL PUNTO DE CONGELAMIENTO ($T_{\text{CONG}}=87.80$ K) :3.850 $\frac{kJ}{mol}$

SOLUBILIDAD $\left(\frac{J}{cm^3}\right)^{0.5}$ Y VOLUMEN LIQUIDO $\left(\frac{cm^3}{mol}\right)$:

SOLUBILIDAD: 15.019

VOLUMEN LIQUIDO: 89.661

AREA $\left(\frac{cm^2}{mol}\right)$ Y VOLUMEN $\left(\frac{cm^3}{mol}\right)$ DE VAN DER WAALS:

AREA: 6.410E9

VOLUMEN: 44.310

RADIO DE GIRO (ANGSTROM): 2.762

MOMENTO DIPOLO EN GAS (DEBYE): 0.340

PROPANO. CAS 74-98-6

PROPIEDADES CRÍTICAS Y FACTOR ACENTRICO

TEMPERATURA DE CONGELAMIENTO: 85.47 K

TEMPERATURA DE EBULLICION: 231.11 K

TEMPERATURA CRITICA: 369.83 K

PRESION CRITICA: 42.48 bar

VOLUMEN CRITICO: 200 ml/mol

DENSIDAD CRITICA: 0.2205 g/mol

FACTOR DE COMPRESIBILIDAD CRITICO: 0.276

FACTOR ACENTRICO: 0.152

DENSIDAD DEL LIQUIDO $\rho = AB\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^n \left[\frac{g}{mL}\right], T = K:$

A=0.21740, B= 0.26945, C= 369.82, n= 0.28700, $T_{MIN}=65.46$, $T_{MAX}=369.82$, $T=298.15$, $\rho=0.4930$

DENSIDAD DEL SOLIDO A -187.66 K: 0.7551 g/mol

ENTALPIA DE VAPORIZACION:

$$HVAP = A \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \left[\frac{kJ}{mol}, T = K\right]$$

A=26.8896, $T_c=369.82$, n=0.3650, $T_{MIN}=85.44$, $T_{MAX}=369.82$, $T=231.11$, HVAP=18.799

ENTALPIA DE VAPORIZACION AL PUNTO DE EBULLICION ($T_{EB}=231.11$ K): 18.779 $\frac{kJ}{mol}$

ENTALPIA DE FUSION EN EL PUNTO DE CONGELAMIENTO ($T_{CONG}=85.46$ K) :3.524 $\frac{kJ}{mol}$

SOLUBILIDAD $\left(\frac{J}{cm^3}\right)^{0.5}$ Y VOLUMEN LIQUIDO $\left(\frac{cm^3}{mol}\right):$

SOLUBILIDAD: 14.962

VOLUMEN LIQUIDO: 75.398

AREA $\left(\frac{cm^2}{mol}\right)$ Y VOLUMEN $\left(\frac{cm^3}{mol}\right)$ DE VAN DER WAALS:

AREA: 5.5.90E9

VOLUMEN: 37.570

RADIO DE GIRO (ANGSTROM): 2.431

MOMENTO DIPOLO EN GAS (DEBYE): 0.000

TENSION SUPERFICIAL $\left(\frac{\text{dyna}}{\text{cm}}, T = K\right)$:

$$\sigma = A \left(1 - \frac{T}{B}\right)^n$$

A=49.185, B=369.82, n = 1.2222, T_{MIN}=85.45, T_{MAX}=369.82, T= 298.15, σ =6.62

ISOCTANO. CAS 540-84-1

PROPIEDADES CRÍTICAS Y FACTOR ACENTRICO

TEMPERATURA DE CONGELAMIENTO: 165.77 K

TEMPERATURA DE EBULLICION: 379.39 K

TEMPERATURA CRITICA: 540.80 K

PRESION CRITICA: 25.70 bar

VOLUMEN CRITICO: 468.0 ml/mol

DENSIDAD CRITICA: 0.2441 g/mol

FACTOR DE COMPRESIBILIDAD CRITICO: 0.266

FACTOR ACENTRICO: 0.303

DENSIDAD DEL LIQUIDO $\rho = AB^{(1-\frac{T}{C})^n} \left[\frac{\text{g}}{\text{mL}}\right], T = K$:

A=0.24410, B= 0.27180, C= 543.96, n= 0.28460, T_{MIN}=165.78, T_{MAX}=543.96, T=298.15, ρ =0.6900

DENSIDAD DEL SOLIDO A -107.38 K: 0.9241 g/mol

ENTALPIA DE FUSION EN EL PUNTO DE CONGELAMIENTO (T_{CONG}=165.79 K) :3.524 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

SOLUBILIDAD $\left(\frac{\text{J}}{\text{cm}^3}\right)^{0.5}$ **Y VOLUMEN LIQUIDO** $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right)$:

SOLUBILIDAD: 14.136

VOLUMEN LIQUIDO: 165.552

AREA $\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{mol}}\right)$ **Y VOLUMEN** $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right)$ **DE VAN DER WAALS:**

AREA: 1.252E10

VOLUMEN: 88.690

MOMENTO DIPOLO EN GAS (DEBYE): 0.000

TENSION SUPERFICIAL $\left(\frac{\text{dyna}}{\text{cm}}, T = K\right)$:

$$\sigma = A \left(1 - \frac{T}{B}\right)^n$$

A=47.434, B=543.95, n = 1.1975, T_{MIN}=165.79, T_{MAX}=543.96, T= 298.15, σ=18.32

N-BUTANO. CAS 106-97-8

PROPIEDADES CRÍTICAS Y FACTOR ACENTRICO

TEMPERATURA DE CONGELAMIENTO: 134.86 K

TEMPERATURA DE EBULLICION: 272.65 K

TEMPERATURA CRITICA: 425.12 K

PRESION CRITICA: 37.96 bar

VOLUMEN CRITICO: 255 ml/mol

DENSIDAD CRITICA: 0.2279 g/mol

FACTOR DE COMPRESIBILIDAD CRITICO: 0.274

FACTOR ACENTRICO: 0.200

DENSIDAD DEL LIQUIDO $\rho = AB \left(1 - \frac{T}{c}\right)^n \left[\frac{g}{mL}\right], T = K$:

A=0.22800, B= 0.27189, C= 425.18, n= 0.28630, T_{MIN}=134.86, T_{MAX}=425.18, T=298.15, ρ=0.5730

DENSIDAD DEL SOLIDO A -138.29 K: 0.8295 g/mol

ENTALPIA DE VAPORIZACION:

$$HVAP = A \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \left[\frac{kJ}{mol}, T = K\right]$$

A=33.0198, T_c=425.18, n=0.3770, T_{MIN}=134.85, T_{MAX}=425.18, T=272.65, HVAP=22.435

ENTALPIA DE VAPORIZACION AL PUNTO DE EBULLICION (T_{EB}=272.65 K): 22.435 $\frac{kJ}{mol}$

SOLUBILIDAD $\left(\frac{J}{cm^3}\right)^{0.5}$ Y VOLUMEN LIQUIDO $\left(\frac{cm^3}{mol}\right)$:

SOLUBILIDAD: 14.454

VOLUMEN LIQUIDO: 96.533

AREA $\left(\frac{cm^2}{mol}\right)$ Y VOLUMEN $\left(\frac{cm^3}{mol}\right)$ DE VAN DER WAALS:

AREA: 6.940E9

VOLUMEN: 47.800

MOMENTO DIPOLO EN GAS (DEBYE): 0.000

TENSION SUPERFICIAL $\left(\frac{dyna}{cm}, T = K\right)$:

$$\sigma = A \left(1 - \frac{T}{B}\right)^n$$

A=52.660, B=425.18, n = 1.2330, T_{MIN}=134.86, T_{MAX}=425.18, T= 298.15, σ=11.87

DODECANO. CAS 112-40-3

PROPIEDADES CRÍTICAS Y FACTOR ACENTRICO

TEMPERATURA DE CONGELAMIENTO: 263.59 K

TEMPERATURA DE EBULLICION: 489.47 K

TEMPERATURA CRITICA: 658.00 K

PRESION CRITICA: 18.20 bar

VOLUMEN CRITICO: 716 ml/mol

DENSIDAD CRITICA: 0.2379 g/mol

FACTOR DE COMPRESIBILIDAD CRITICO: 0.238

FACTOR ACENTRICO: 0.576

DENSIDAD DEL SOLIDO A -9.56 K: 0.8994 g/mol

ENTALPIA DE VAPORIZACION:

$$HVAP = A \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \left[\frac{kJ}{mol}, T = K \right]$$

A=77.1658, T_c=658.20, n=0.4070, T_{MIN}=263.57, T_{MAX}=658.20, T=489.47, HVAP=44.343

ENTALPIA DE VAPORIZACION AL PUNTO DE EBULLICION (T_{EB}=489.47 K): 44.434 $\frac{kJ}{mol}$

ENTALPIA DE FUSION EN EL PUNTO DE CONGELAMIENTO (T_{CONG}=253.59 K) :36.836 $\frac{kJ}{mol}$

SOLUBILIDAD $\left(\frac{J}{cm^3}\right)^{0.5}$ Y VOLUMEN LIQUIDO $\left(\frac{cm^3}{mol}\right)$:

SOLUBILIDAD: 14.912

VOLUMEN LIQUIDO: 228.642

AREA $\left(\frac{cm^2}{mol}\right)$ Y VOLUMEN $\left(\frac{cm^3}{mol}\right)$ DE VAN DER WAALS:

AREA: 1.774E10

VOLUMEN: 129.640

RADIO DE GIRO (ANGSTROM): 5.914

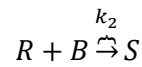
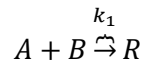
TENSION SUPERFICIAL $\left(\frac{dyna}{cm}, T = K\right)$:

$$\sigma = A \left(1 - \frac{T}{B}\right)^n$$

A=55.717, B=658.20, n = 1.3325, T_{MIN}=263.59, T_{MAX}=658.20, T= 298.15, σ =24.94

ANEXO VI. REACCIONES IRREVERSIBLES EN SERIE- PARARELO DE DOS ETAPAS

ANEXO VI. REACCIONES IRREVERSIBLES EN SERIE-PARALELO DE DOS ETAPAS^{[3][14]}



Si la reacción la consideramos irreversible, de densidad constante y bimolecular, las ecuaciones quedan como sigue:

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B$$

$$r_B = \frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R C_B$$

La distribución de productos a la salida del reactor y el tiempo espacial son :

$$C_{A0} - C_A - k_1 C_A C_B \tau = 0$$

$$C_{B0} - C_B - (k_1 C_A C_B + k_2 C_R C_B) \tau = 0$$

$$C_{R0} - C_R + (k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B) \tau = 0$$

$$C_{S0} - C_S + k_2 C_R C_B \tau = 0$$

Combinando la primera con la tercera obtenemos:

$$C_{R0} - C_R = (C_{A0} - C_A) \left[1 - \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A} \right]$$

Combinando la primera con la segunda:

$$C_B = C_{B0} - \frac{C_{A0} - C_A}{k_1 C_A} (k_1 C_A + C_R)$$

Combinando la primera con la cuarta:

$$C_S = C_{S0} + k_2 C_R C_B \frac{C_{A0} - C_A}{k_1 C_A C_B}$$

Si se realiza un estudio de las ecuaciones podrían salir dos soluciones, por lo que para encontrar la correcta tenemos que apoyarnos en los balances totales de los componentes:

$$C_{A0} = C_A + C_R + C_S$$

$$C_{B0} = C_B + C_R + 2C_S$$

ANEXO VII. ARTICULOS DE INTERES SOBRE LA ALQUILACION

ANEXO VII. ARTICULOS DE INTERES SOBRE LA ALQUILACION

1. A. A. Kuznetsov and e. N. Sudakov. Calculation of a horizontal alkylation reactor
2. A. E. Koklin, V. M. Kh. Chan, V. B. Kazanskii, and V. I. Bogdan. Alkylation of Isobutane with C4 Olefins under Conventional and Supercritical Conditions. Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia.
3. Alexandru Platon, William J. Thomson . Solid acid characteristics and isobutane/butene alkylation. Department of Chemical Engineering, Washington State University, Pullman, WA 99164-2710, USA.
4. Anatoly S. Berenblyum, Evgeny A. Katsman, and Sven I. Hommeltoft. Mathematical Description of Isobutane Alkylation with Butenes in the Presence of Trifluoromethanesulfonic Acid. Haldor Topsøe A/S (Moscow Representative Office), Bryusov Street 11, 103009 Moscow, Russia, The All Russian Research Institute for Organic Synthesis Company, Radio Street 12, 107005 Moscow, Russia, and Haldor Topsøe A/S, DK-2800 Lyngby, Denmark.
5. B.O. Dalla Costa, C.A. Querini. Isobutane alkylation with butenes in gas phase. Research Institute on Catalysis and Petrochemistry (INCAPE) – FIQ-UNL-CONICET, Santiago del Estero 2654, Santa Fe S3000AOJ, Argentina
6. B.O. Dalla Costa, C.A. Querini. Isobutane alkylation with solid catalysts based on beta zeolite. Research Institute on Catalysis and Petrochemistry (INCAPE) – FIQ-UNL-CONICET, Santiago del Estero 2654, Santa Fe S3000AOJ, Argentina.
7. Canxiong Guo, Shijn Liao, Zaihu Qian and Kozo Tanabe. Alkylation of Isobutane with butenes over solid acid catalysts. Department Of Chemistry, jilin University, Changchun 130023 (China).
8. Carlos A. Querini. Isobutane/butene alkylation: regeneration of solid acid catalysts. Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica — INCAPE (FIQ, UNL–CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.
9. G. Carrizales-Martinez¹, R. Femat, and V. Gonzalez- Alvarez .Temperature Control Via Robust Compensation of Heat Generation: Isoparaffin/Olefin Alkylation. Division of Postgraduate Studies and Research, I.T.C.M. Department of Applied Mathematics and Computational Systems, IPICYT. Department of Chemical Engineering, UdG.
10. I. T. Tagavov, V. T. Sumanov, and S. N. Khadzhiev . Operating Experience With Unit For Sulfuric Acid Alkylation Of Isobutane By Butylenes.
11. Ilyas Pervez. C. A. Karargiozov C.B Boyadjiev. Sulfuric Acid Alkylation Process In Film Reactor. Laboratory Of Chemical Engineering. The Norwegian Institute of Thecnology. & Intitute OF Cchemical Engineering. Bulgarian Academy OF Sciences.
12. J. Weitkamp, Y. Traa Isobutane/butene alkylation on solid catalysts. Where do we stand?. Institute of Chemical Technology I, University of Stuttgart, D-70550 Stuttgart, Germany
13. Lien-mow Lee and Peter Harriott. The Kinetics of Isobutane Alkylation in Sulfuric Acid. School of Chemical Engineering, Cornell University, Ithaca, New York 74853.
14. Lyle F. Albright, Mark A. Spalding, Christopher G. Kopser, and Roger E. Eckert. Alkylation of Isobutane with C4 Olefins. 2. Production and Characterization of Conjoint Polymers. School of Chemical Engineering, Purdue University, West Lafayette, Indiana 47907.
15. Lyle F. Albright, Mark A. Spalding, James A. Nowinski, Robert M. Ybarra, and Roger E. Eckert Alkylation of Isobutane with C4 Olefins. 1. First-Step Reactions Using Sulfuric Acid Catalyst. School of Chemical Engineering, Purdue University, West Lafayette, Indiana 47907
16. Lyle F. Albright, Mark A. Spalding, Janelle Faunce, and Roger E. Eckert. Alkylation of Isobutane with C4 Olefins. 3. Two-step Process Using Sulfuric Acid as Catalyst. School of Chemical Engineering, Purdue University, West Lafayette, Indiana 47907
17. Lyle F. Albright. Alkylation of Isobutane with Light Olefins: Yields of Alkylates for Different Olefins. Purdue University, West Lafayette, Indiana 47907.
18. Lyle F. Albright. Ikylation of Isobutane with C3-C5 Olefins: Feedstock Consumption, Acid Usage, and Alkylate Quality for Different Processes. School of Chemical Engineering, Purdue University, West Lafayette, Indiana 47906.
19. Lyle F. Albright and R. Norris Shreve. Alkylation. Aluminum alkyls and butyllithium will be used in significant quantities polymerization catalysts. Purdue Uniuersity, Lafayette, Ind.

20. M. H. Gorin, c. S. Kuhn, jr., and c. B. Miles. Mechanism of Catalyzed Alkylation of Isobutane with Olefins. Magnolia Petroleum Company, Dallas, Texas.
21. M. I. Grechiskina. Experience In Designing Sulfuric Acid Alkylation Units. UDC 665.652.4.
22. Michael F. Simpson, James Wei, and Sankaran Sundaresan. Kinetic Analysis of Isobutane/Butene Alkylation over Ultrastable H-Y Zeolite. Department of Chemical Engineering, Princeton University, Princeton, New Jersey 08544.
23. N. N. Khvostenko, N. M. Lagutenko. 'v. D. Kurylev. D. V. Kirillov, and B. A. Esipko . Modernization Of A Sulfuric Acid Alkylation Unit. UDC 665.652.4
24. Nilton Rosenbach Jr, Alex Pires Alves dos Santos, Claudio J. A. Mota. Alquilação De Isobutano Com 2-Buteno: Efeito Do Cátion De Compensação Na Transferência De Hidreto. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CT Bloco A, 21949-900, Rio de Janeiro.
25. R. J. Shlegeris and L. F. Albright. Alkylation Of Isobutane With Various Olefins In The Presence Of Sulfuric Acid. Purdue University, Lafajette, Ind. 47907
26. R. Norris Shreve. Alkylation. Purdue university, lafayette, ind.
27. S. N. Khadzhiev, V.L Baiburskii etc. New Unit For Sulfuric Acid Alkylation Of Isobutane By Olefins.
28. S. Sh Gershuni etc. Sulfuric Acid Alkylation Of Isobutane By Olefins. Experience In operation Of A Jet Mixing Reactor.
29. S.M Zen'Kovskii, etc. Alkylation of Isobutane With n-butenes On a Zeolite Catalyst. N.D. Zelinekki Institute Of Organic Chemistry, U.S.S.R. Academy of Sciences.
30. Sven Ivar Hommeltof. Isobutane alkylation. Recent developments and future perspectives. Haldor Topsoe A/S, Nymøllevej 55, DK-2800 Lyngby, Denmark.
31. V. P. Talzi. To the Mechanism of the Isobutane Alkylation with Butenes. Institute of the Problems of Processing Hydrocarbons, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Russia.
32. Wen-dong Sun, Zhen-bo Zhao, Chuan Guo, Xing-kai Ye, and Yue Wu . Study of the Alkylation of Isobutane with n-Butene over WO₃/ZrO₂ Strong Solid Acid. 1. Effect of the Preparation Method, WO₃ Loading, and Calcination Temperature. Department of Catalysis, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences Changchun, People's Republic of China 130022.
33. William L. Luyben. Design and Control of an Autorefrigerated Alkylation Process. Department of Chemical Engineering, Lehigh UniVersity, Bethlehem, Pennsylvania 18015.
34. Xin Xiao, Jianmin Chent, Shuguang Zhang, John W. Tierney and Irving Wender. Alkylatlon Of Isobutane And Butenes Over Anion Modified Zirconium Oxide Catalysts
35. Y.F. Chu A. W. Chester. Reactions Of isobutane With Butene Over Zeolite Catalysts. Mobil Research And Development Corporation. Paulsboro Research Laboratory, Paulsboro, New Jersey 08066, USA.

ANEXO VIII. BALANCES DE MASA Y ENERGIA DE LA PLANTA COMPLETA

ANEXO VIII. BALANCES DE MASA Y ENERGIA DE LA PLANTA COMPLETA

	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperature F	120,0	75,0	120,0	75,0	120,0	75,0	66,1	66,1
Pressure psia	100,00	43,40	100,00	43,40	100,00	43,40	43,40	43,40
Vapor Frac	0,000	0,176	0,000	0,176	0,000	0,176	1,000	0,000
Mass Flow lb/hr	1880,282	1880,282	1880,282	1880,282	1880,847	1880,847	18453,248	97617,698
Volume Flow cuft/hr	55,683	766,521	55,683	766,521	55,700	766,751	39464,722	2795,416
Enthalpy MMBtu/hr	-1,164	-1,164	-1,164	-1,164	-1,164	-1,164	-18,521	-111,612
Density lb/cuft	33,768	2,453	33,768	2,453	33,768	2,453	0,468	34,921
Mole Flow lbmol/hr								
ISOBUTAN	6,666	6,666	6,666	6,666	6,666	6,666	274,779	1501,447
1-BUTENE	16,665	16,665	16,665	16,665	16,670	16,670	1,374	8,323
C12H26							< 0,001	0,264
PROPANE	1,667	1,667	1,667	1,667	1,667	1,667	40,171	88,173
N-BUTANE	8,332	8,332	8,332	8,332	8,335	8,335	10,791	80,170
C8H18							0,056	11,281
Mole Frac								
ISOBUTAN	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,840	0,889
1-BUTENE	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,004	0,005
C12H26							50 PPB	156 PPM
PROPANE	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,123	0,052
N-BUTANE	0,250	0,250	0,250	0,250	0,250	0,250	0,033	0,047
C8H18							172 PPM	0,007
	9	10	11	12	13	14	15	16
Temperature F	67,2	67,2	68,3	68,3	66,3	66,1	118,2	180,4
Pressure psia	43,40	43,40	43,40	43,40	60,00	43,40	220,00	222,00
Vapor Frac	1,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Mass Flow lb/hr	5090,810	94407,171	4428,163	91859,855	97617,698	97617,698	373,829	27553,860
Volume Flow cuft/hr	10894,848	2691,478	9483,902	2608,190	2796,014	2973,842	13,080	960,023
Enthalpy MMBtu/hr	-5,114	-107,648	-4,447	-104,353	-111,600	-111,600	-0,430	-29,674
Density lb/cuft	0,467	35,076	0,467	35,220	34,913	32,825	28,580	28,701
Mole Flow lbmol/hr								
ISOBUTAN	75,909	1413,000	65,974	1337,617	1501,447	1501,447	0,457	415,600
1-BUTENE	0,210	4,339	0,139	3,139	8,323	8,323	0,001	1,720
C12H26	< 0,001	1,500	< 0,001	3,152	0,264	0,264	trace	< 0,001
PROPANE	10,584	79,255	8,828	72,094	88,173	88,173	7,871	51,527
N-BUTANE	3,360	85,142	3,264	90,213	80,170	80,170	0,002	17,394
C8H18	0,043	29,206	0,059	43,573	11,281	11,281	trace	0,158
Mole Frac								
ISOBUTAN	0,842	0,876	0,843	0,863	0,889	0,889	0,055	0,854
1-BUTENE	0,002	0,003	0,002	0,002	0,005	0,005	115 PPM	0,004
C12H26	305 PPB	930 PPM	679 PPB	0,002	156 PPM	156 PPM	trace	200 PPB
PROPANE	0,117	0,049	0,113	0,047	0,052	0,052	0,945	0,106
N-BUTANE	0,037	0,053	0,042	0,058	0,047	0,047	183 PPM	0,036
C8H18	477 PPM	0,018	756 PPM	0,028	0,007	0,007	trace	326 PPM
	17	18	19	20	21	22	23	24
Temperature F	67,4	67,2	61,9	120,0	118,2	65,5	152,1	125,0
Pressure psia	60,00	43,40	28,40	98,50	95,00	43,40	109,00	106,00
Vapor Frac	0,000	0,001	1,000	0,000	0,000	0,138	1,000	0,880
Mass Flow lb/hr	94407,171	94407,171	27972,220	3502,745	86632,858	114190,663	27972,220	27972,220
Volume Flow cuft/hr	2692,046	2864,105	93036,395	106,288	2673,600	35925,517	26130,838	21853,709
Enthalpy MMBtu/hr	-107,636	-107,636	-28,082	-3,837	-96,822	-128,962	-27,212	-28,079
Density lb/cuft	35,069	32,962	0,301	32,955	32,403	3,179	1,070	1,280
Mole Flow lbmol/hr								
ISOBUTAN	1413,000	1413,000	416,662	30,500	1365,339	1781,003	416,662	416,662
1-BUTENE	4,339	4,339	1,723		3,019	4,739	1,723	1,723
C12H26	1,500	1,500	< 0,001		trace	< 0,001	< 0,001	< 0,001
PROPANE	79,255	79,255	59,583	3,050	75,144	126,677	59,583	59,583
N-BUTANE	85,142	85,142	17,415	27,450	65,236	82,629	17,415	17,415
C8H18	29,206	29,206	0,158		< 0,001	0,159	0,158	0,158
Mole Frac								
ISOBUTAN	0,876	0,876	0,841	0,500	0,905	0,893	0,841	0,841
1-BUTENE	0,003	0,003	0,003		0,002	0,002	0,003	0,003
C12H26	930 PPM	930 PPM	196 PPB		trace	49 PPB	196 PPB	196 PPB
PROPANE	0,049	0,049	0,120	0,050	0,050	0,063	0,120	0,120
N-BUTANE	0,053	0,053	0,035	0,450	0,043	0,041	0,035	0,035
C8H18	0,018	0,018	320 PPM		207 PPB	80 PPM	320 PPM	320 PPM

	25	26	27	28	29	30	31	32
Temperature F	121,5	173,9	173,9	128,0	113,5	117,0	99,0	68,9
Pressure psia	225,00	222,00	221,75	219,00	95,00	95,00	92,00	100,00
Vapor Frac	0,000	0,000	0,000	0,000	0,070	0,017	0,000	0,000
Mass Flow lb/hr	27927,694	27927,694	27927,694	27553,860	27553,860	114186,718	114186,718	91859,855
Volume Flow cuft/hr	872,649	961,097	961,094	868,668	2724,009	5433,615	3430,494	2610,035
Enthalpy MMBtu/hr	-31,171	-30,215	-30,215	-30,630	-30,630	-127,453	-128,957	-104,313
Density lb/cuft	32,003	29,058	29,058	31,720	10,115	21,015	33,286	35,195
Mole Flow lbmol/hr								
ISOBUTAN	416,058	416,058	416,058	415,600	415,600	1780,939	1780,939	1337,617
1-BUTENE	1,721	1,721	1,721	1,720	1,720	4,739	4,739	3,139
C12H26	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	3,152
PROPANE	59,399	59,399	59,399	51,527	51,527	126,671	126,671	72,094
N-BUTANE	17,395	17,395	17,395	17,394	17,394	82,629	82,629	90,213
C8H18	0,158	0,158	0,158	0,158	0,158	0,159	0,159	43,573
Mole Frac								
ISOBUTAN	0,841	0,841	0,841	0,854	0,854	0,893	0,893	0,863
1-BUTENE	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004	0,002	0,002	0,002
C12H26	196 PPB	196 PPB	196 PPB	200 PPB	200 PPB	49 PPB	49 PPB	0,002
PROPANE	0,120	0,120	0,120	0,106	0,106	0,063	0,063	0,047
N-BUTANE	0,035	0,035	0,035	0,036	0,036	0,041	0,041	0,058
C8H18	320 PPM	320 PPM	320 PPM	326 PPM	326 PPM	80 PPM	80 PPM	0,028
	33	34	35	36	37	38	39	40
Temperature F	97,1	97,1	327,4	165,6	112,7	119,6	119,6	115,8
Pressure psia	97,00	95,70	85,00	84,80	205,00	106,00	106,00	91,00
Vapor Frac	0,000	0,000	0,070	1,000	0,030	0,000	1,000	1,000
Mass Flow lb/hr	91859,855	91859,855	5609,691	3120,076	373,829	27927,694	44,526	44,526
Volume Flow cuft/hr	2704,393	2704,404	454,331	3731,595	18,388	870,009	41,030	48,536
Enthalpy MMBtu/hr	-102,808	-102,808	-4,580	-2,803	-0,430	-31,206	-0,044	-0,044
Density lb/cuft	33,967	33,967	12,347	0,836	20,330	32,100	1,085	0,917
Mole Flow lbmol/hr								
ISOBUTAN	1337,617	1337,617	0,104	2,675	0,457	416,058	0,804	0,604
1-BUTENE	3,139	3,139	0,006	0,114	0,001	1,721	0,002	0,002
C12H26	3,152	3,152	3,152	< 0,001	trace	< 0,001	trace	trace
PROPANE	72,094	72,094	trace	trace	7,871	59,399	0,184	0,184
N-BUTANE	90,213	90,213	3,740	48,688	0,002	17,395	0,020	0,020
C8H18	43,573	43,573	42,449	1,122	trace	0,158	< 0,001	< 0,001
Mole Frac								
ISOBUTAN	0,863	0,863	0,002	0,051	0,055	0,841	0,746	0,746
1-BUTENE	0,002	0,002	123 PPM	0,002	115 PPM	0,003	0,003	0,003
C12H26	0,002	0,002	0,064	6 PPM	trace	196 PPB	trace	trace
PROPANE	0,047	0,047	trace	18 PPB	0,945	0,120	0,227	0,227
N-BUTANE	0,058	0,058	0,076	0,926	183 PPM	0,035	0,025	0,025
C8H18	0,028	0,028	0,858	0,021	trace	320 PPM	14 PPM	14 PPM
	41	42	43	ALKYLATE	BB	FRESHC4	SIDE	
Temperature F	61,3	62,5	63,5	336,1	120,0	120,0	169,0	
Pressure psia	28,40	28,40	28,40	100,00	100,00	125,00	99,80	
Vapor Frac	1,000	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	1,000	
Mass Flow lb/hr	18453,248	5090,810	4428,163	5609,691	5641,412	3502,745	3120,076	
Volume Flow cuft/hr	61354,566	16937,639	14743,856	164,644	167,066	106,282	3122,506	
Enthalpy MMBtu/hr	-18,521	-5,114	-4,447	-4,580	-3,491	-3,837	-2,803	
Density lb/cuft	0,301	0,301	0,300	34,072	33,768	32,957	0,999	
Mole Flow lbmol/hr								
ISOBUTAN	274,779	75,909	65,974	0,104	20,000	30,500	2,675	
1-BUTENE	1,374	0,210	0,139	0,006	50,000		0,114	
C12H26	< 0,001	< 0,001	< 0,001	3,152			< 0,001	
PROPANE	40,171	10,584	8,828	trace	5,000	3,050	trace	
N-BUTANE	10,791	3,360	3,264	3,740	25,000	27,450	48,688	
C8H18	0,056	0,043	0,059	42,449			1,122	
Mole Frac								
ISOBUTAN	0,840	0,842	0,843	0,002	0,200	0,500	0,051	
1-BUTENE	0,004	0,002	0,002	123 PPM	0,500		0,002	
C12H26	50 PPB	305 PPB	679 PPB	0,064			6 PPM	
PROPANE	0,123	0,117	0,113	trace	0,050	0,050	18 PPB	
N-BUTANE	0,033	0,037	0,042	0,076	0,250	0,450	0,926	
C8H18	172 PPM	477 PPM	756 PPM	0,858			0,021	

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Albright, Lyle F.: Industrial and Laboratory Alkylations. ACS SYMPOSIUM SERIES 55, 1977.
2. Ayuda del Software AspenOne v7.1.
3. Beltrán Novillo, Fernando J.: Ejemplos Resueltos de Reactores Químicos I. Universidad de Extremadura, 2009.
4. Dimian, Alexandre C. y Sorin Bildea, Costin: Chemical Process Design. Computer-Aided Cases Studies. Wiley-VCH, 2008.
5. Dimian, Alexandre C: Integrated Design and Simulated Chemical processes. Elsevier 2003.
6. Fahim, Mohamed; Al-Sahhaf Taher; Elkilani, Amal: Fundamentals of Petroleum Refining. Elsevier, 2010.
7. Feller, Andreas y Lercher, Johannes A.: Chemistry and Technology of Isobutene/Alkene Alkylation Catalyzed by Liquid and Solid Acids. Elsevier, 2004.
8. Gary, James H. y Handwerk, Glenn E.: Petroleum Refining. Technology and Economics. Marcell Dekker, 2001.
9. Jana, Amiya K.: Process Simulation And Control Using Aspen. PHI Learning Pvt. Ltd., ¿?
10. Jones D.S.J., Pujadó P.R.: Handbook Of Petroleum Processing. Springer, 2006.
11. Kaes, Gerald L.: Refinery Process Modeling. A practical Guide to Steady State Modeling of Petroleum Processes. The Athens Printing Company, 2000.
12. Kister, Henry Z.: Distillation -Design -.McGraw-Hill, 1992.
13. Kooijman, Harry A.& Taylor, Ross: The ChemSep Book. Dominio Público, 2006
14. Levenspiel, Octave: Ingeniería de las Reacciones Químicas. Wiley Limusa, 2004.
15. Luyben, William L. & I-Lung-Cheng: Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes. John Wiley & Sons, 2010.
16. Luyben, William L.: Design and Control of an Autorefrigerated Alkylation Process. Lehigh University, 2009.
17. Luyben, William L.: Plantwide Dynamic Simulators In Chemical Processing And Control. Marcell Dekker, 1980.
18. Luyben, William L: Chemical Reactor and Control. John Wiley & Sons, 2007
19. Luyben, William.L, Distillation Design and Control Using Aspen Simulation, John Wiley & Sons, New York, 2006
20. Martínez de la Cuesta, Pedro J.: Operaciones de Separación en Ingeniería Química. Pearson. Prentice Hall, 2004.
21. Mcketta, John J.: Chemical Processing Handbook. CRC Press, 1993.
22. Mestre Beltrán, Sergio. Reactores Químicos y Procesos Industriales (Q35). Universitat Jaume I, 2001.
23. Meyers R. A.: Handbook of Petroleum Refining Processes. McGraw-Hill, 1996&2004.
24. Myers, Richard L.: The 100 Most Important Chemical Compounds. A Reference Guide. Greenwood Press, 2007.
25. Ollero de Castro Pedro A.: Control a Escala de Planta. Apuntes . Universidad de Sevilla, 2011.
26. Ollero de Castro, Pedro A. y Fernández Camacho: Control e Instrumentación de Procesos Químicos. Editorial Síntesis, 1997.
27. Parkash, Surinder: Refinig Processes Handbook. Elsevier, 2003.
28. Raseev S.: Thermal And Catalytic Processes In Petroleum Refining. Marcell Dekker, 2003.
29. Rich, Michael K.: Advanced Process Analysis for Source Reduction in the Sulfuric Acid Petroleum Refining Alkylation Process. U.S. Department of Energy, 2001.
30. Schefflan, Ralph: Teach Yourself 5the Basics Of Aspen Plus™. Jhon Wiley-Sons, 2011.
31. Speight, James G.: The Chemistry and Technology of Petroleum. CRC Press, 2007.
32. Vichailak, M.: Pollution Prevention by Process Modification. Lamar University, 1995.
33. Wilson, Robert E. Progress in Petroleum Technology. American Chemical Society, 1951.
34. Yaws, Carl L.: Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons. William Andrew, 2008.

INFORMACIÓN OBTENIDA EN INTERNET

1. <http://crelonweb.eec.wustl.edu/InvitedTalks2006/AlkyClean.pdf>
2. www.acs.org
3. www.aimsgt.com/technicalpapers/RefiningProcesses_2004.pdf
4. www.aspentech.com
5. www.cdtech.com/techProfilesPDF/CDalky-3.pdf
6. www.chemsep.com
7. www.cheric.org
8. www.cocosimulator.org
9. www.exelusinc.com/exsact.shtml
10. www.sciencedirect.com
11. <http://www.southalabama.edu/engineering/equation.shtml> (Descarga de EES v8.904 revisada por última vez el 25/12/2011)
12. www.springerlink.com
13. www.wiley.com

PROGRAMAS USADOS EN EL PROYECTO

1. AspenOne v7.1.
2. COCO Simulator v2.03
3. Engineering Equation Solver v8.904
4. Microsoft Office Excel 2007.
5. Creación del Proyecto a PDF: PrimoPDF y jpdfbookmarks