



Instituto Tecnológico de Celaya

Departamento de Ingeniería Química

**Simulación de un reactor de lecho empacado
para la producción de anhídrido ftálico y
caracterización del catalizador empleado.**

Presenta: Zachiel Huerta De La Cruz

Tesis presentada al departamento de Ingeniería Química
como requisito parcial para obtener el grado de

Maestro en ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por:

Dr. Juan Carlos Fierro González

Dr. Richart Vásquez Román

Celaya, Guanajuato.

Julio 2013

"2013, Año de la Lealtad Institucional y Centenario del Ejército Mexicano"

Celaya, Gto., **2013-JUNIO-28**
DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA
Oficio No.183 /2013

**Asunto: Aprobación de Impresión
Tesis de MAESTRIA**

DR. RAMIRO RICO MARTÍNEZ
JEFA DE DEPARTAMENTO DE ING. QUÍMICA
PRESENTE

De acuerdo con la convocatoria hecha por esa Jefatura a su cargo, con el fin de determinar la Aprobación de Impresión del Proyecto de **MAESTRÍA**, titulado:

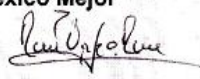
SIMULACIÓN DE UN REACTOR DE LECHO EMPACADO PARA LA PRODUCCIÓN DE ANHÍDRIDO FTÁLICO Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR EMPLEADO


El (la) **C. ZACHIEL HUERTA DE LA CRUZ**, comunica a usted que esta Comisión Revisora de Tesis ha tenido a bien aprobar la impresión de este trabajo.

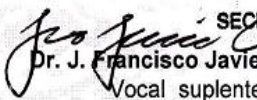
Lo anterior, para los efectos consiguientes.

Atentamente
"La Técnica por un México Mejor"


Dr. Juan Carlos Fierro González
Presidente


Dr. Richart Vázquez Román
Secretario


Dr. Edgar Omar Castrejón González
Vocal


Dr. J. Francisco Javier
Vocal suplente



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
DIRECCIÓN GENERAL DE
INSTITUTOS TECNOLÓGICOS
DEPTO. DE ING. QUÍMICA
TECNOLÓGICO DE CELAYA

c.c.p. expediente
/crt"



Índice general

1. Introducción.	1
2. Antecedentes	5
2.1 Anhídrido ftálico.	5
2.2 Caracterización del Catalizador utilizado en la producción de anhídrido ftálico.	8
2.3 Simulación del reactor catalítico para la producción de anhídrido ftálico.	11
3. Metodología	13
3.1 Metodología experimental.	13
3.1.1 Activación de los catalizadores frescos.	14
3.1.2 Determinación de área superficial.	15
3.1.3 Experimentos de reducción a Temperatura Programada (TPR)	15
3.2 Metodología Simulación.	16
3.2.1 Creación de la librería.	16
3.2.2 Configuración del usuario.	17
3.2.3 Creación del código.	18
3.2.4 Compilación y enlace de la subrutina.	19
4. Resultados y discusión.	21
4.1 Parte experimental: Análisis de área superficial (BET).	21

4.2 Parte experimental: Análisis de reducción a temperatura programada (TPR).	26
4.3 Parte simulación: Librería creada y creación de vínculos.	31
4.4 Simulación de un caso de estudio de anhídrido ftálico.	38
5. Conclusiones y Recomendaciones	45

Índice de figuras.

1.1	Representación de un reactor catalítico industrial utilizado para la obtención anhídrido ftálico a partir de la oxidación parcial de o-xileno.	2
1.2	Distribución de las camas en un tubo del reactor de Anhídrido ftálico.	2
2.1	Fórmula química del anhídrido ftálico.	5
2.2	Pasos de reacción para obtener anhídrido ftálico. (Figura tomada de Gimeno y colaboradores)	7
2.3	TPR a muestra fresca y con 100 horas de uso. (Figura tomada de Gimeno y colaboradores)	10
2.4	Punto caliente a lo largo del reactor catalítico. (Figura tomada de Orozco y colaboradores)	12
3.1	Presentación física de catalizadores proporcionados por los proveedores A y B	13
3.2	Secciones de la planta piloto.	14
4.1	Tendencia del área superficial del proveedor A.	22
4.2	Tendencia del área superficial del proveedor B.	23
4.3	Diferencia entre catalizador fresco y usado en un reactor piloto del proveedor A.	25
4.4	Perfil de TPR de catalizadores frescos del proveedor A.	26
4.5	Perfil de TPR de catalizadores frescos que componen las camas de un reactor del proveedor B.	27
4.6	Perfil de TPR de mezcla de catalizadores de las camas de un reactor del proveedor A.	28
4.7	Perfil de TPR de mezcla de catalizadores de las camas de un	29

	reactor del proveedor B,	
4.8	Perfil de TPR de catalizadores de las camas de un reactor piloto.	30
4.9	Librería Catalítico.	31
4.10	Categoría Reactor Empacado	32
4.11	Diseño del reactor.	32
4.12	Entrada y salida de material	33
4.13	Reactor empacado para la producción de anhídrido ftálico.	33
4.14	Editor del usuario.	34
4.15	Configuración de variables.	34
4.16	Creación de las variables en un archivo de fortran.	35
4.17	Selección del compilador antes de instalar Aspen Plus®	36
4.18	Selección del compilador después de instalar Aspen Plus®.	36
4.19	Uso del compilador asplink.	37
4.20	Generación de archivos .obj y .dll.	37
4.21	Uso del compilador aspcomp.	38
4.22	Selección de la librería creada.	39
4.23	Reactor "1D_AF"	39
4.24	Componentes para la simulación de Anhídrido ftálico.	40
4.25	Datos cinéticos proporcionados por el usuario.	41
4.26	Resultados de la simulación con datos Orozco 2010	43
4.27	Comparación de los resultados.	44

Índice de tablas.

2.1	Pasos de reacción en la producción de anhídrido ftálico.	8
2.2	Comparación de catalizadores utilizados en la producción de anhídrido ftálico.	9
3.1	Variables del simulador.	17
4.1	Área superficial de la cama cero de los proveedores A y B.	21
4.2	Diferencia de área superficial entre el catalizador nuevo y el usado.	24
4.3	Datos cinéticos por Calderbank 1974 y Anastasov 2003	41
4.4	Datos brindados al simulador.	42
4.5	Datos de entrada.	43

Agradecimientos.

A Dios por darme fuerza.

A mis padres por su apoyo incondicional, los amo.

A mis asesores por su ejemplo y paciencia.

A compañeros y amigos de la maestría por hacer aún más placentero estos dos años.

A Rafa... por creer en mí.

Resumen.

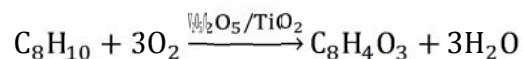
Se caracterizaron catalizadores de V_2O_5/TiO_2 usados en el proceso de producción de anhídrido ftálico por medio de técnicas como determinación de área superficial (BET) y reducción a temperatura programada (TPR). La caracterización de catalizadores se realizó en muestras (frescas y previamente usadas en reacción) de dos proveedores. Esto se realizó con el fin de determinar la estructura de cada catalizador y analizar posibles causas de la desactivación. Los catalizadores usados representan dos casos: (a) Un Catalizador usado en reactores industriales, (b) Un Catalizador usado en un reactor de planta piloto. Una comparación entre resultados de las muestras de catalizador fresco y las muestras de catalizador usado permitió concluir que la desactivación de dicho catalizador puede atribuirse a la sinterización química de la fase activa del catalizador y a la reducción de V^{5+} a V^{4+} .

Paralelamente, se simuló el caso de estudio correspondiente a un reactor catalítico de anhídrido ftálico, reportado por Orozco (2010), el cual permite localizar el punto caliente a lo largo del reactor. Este punto caliente ha sido reportado como un factor importante ya que puede provocar daño al catalizador. Esto es debido a que las altas temperaturas en dicho punto modifican la fase activa del catalizador, esto se ve traducido en una reducción del rendimiento. Para llevar a cabo esta simulación se tomo en cuenta la cinética de Calderbank (1974) y los datos cinéticos reportados por Anastasov (1998). La simulación se llevo a cabo mediante el desarrollo de un código en fortran que interactúa con Aspen Plus V7.0 para la simulación. El caso de estudio en el modulo realizado dio resultados bastante aproximados a los resultados reportados por Orozco (2010).

Capítulo 1

Introducción

El anhídrido ftálico es un compuesto químico orgánico de considerable importancia que se utiliza como materia prima para la manufactura de colorantes, pinturas, tintas y plastificantes poliésteres, entre otros productos. La producción industrial de anhídrido ftálico inició en 1872 [1]. Hasta 1960 este compuesto era obtenido a partir de la oxidación parcial del nafteno, pero avances tecnológicos y el bajo costo de o-xileno con respecto al naftaleno propiciaron que desde entonces se utilice la oxidación parcial de o-xileno para la producción de anhídrido ftálico.



Actualmente, la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador de pentóxido de vanadio soportado en TiO_2 (anatasa) [2]. En el proceso, típicamente se cuenta con un reactor multitubular en el que el catalizador se encuentra en un lecho fijo y la alimentación gaseosa de o-xileno y aire se realiza por la parte superior para recuperar los productos de reacción en el fondo del reactor (**Figura 1.1**). La oxidación selectiva del o-xileno ocurre a temperaturas que oscilan entre 360 y 390 °C.

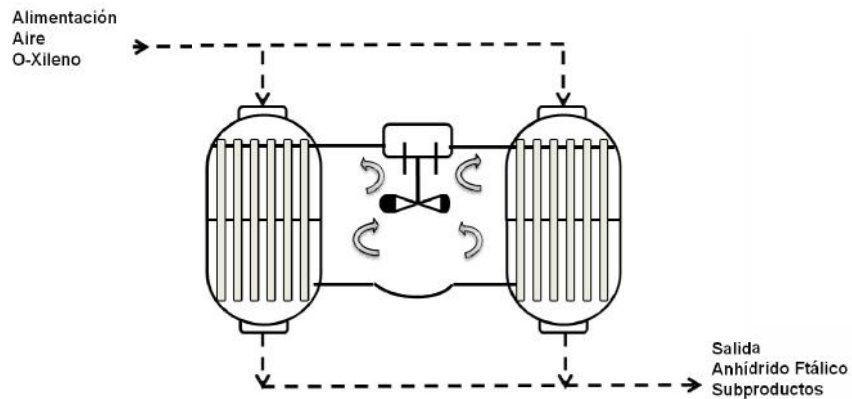


Figura 1.1 Representación de un reactor catalítico industrial utilizado para la obtención anhídrido ftálico a partir de la oxidación parcial de o-xileno.

Debido a que la reacción es altamente exotérmica (-1231.360 kJ/mol), generalmente se rodea al reactor multitubular con una sal eutéctica que retira el calor generado de la reacción. En cada tubo del reactor, el catalizador se encuentra distribuido en cuatro camas (**Figura 1.2**), donde cada una de ellas tiene un contenido distinto de fase activa (i.e., V_2O_5).

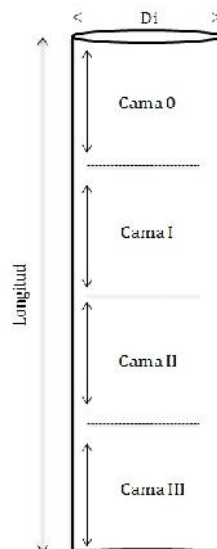


Figura 1.2 Distribución de las camas en un tubo del reactor de Anhídrido ftálico.

La mayoría de los catalizadores no mantienen su actividad al mismo nivel por periodos indefinidos, sino que experimentan desactivación. Esto es, la actividad catalítica disminuye con el transcurso del tiempo. Se ha reportado que la desactivación del catalizador empleado en la producción de anhídrido ftálico puede ser irreversible o reversible [3]. Cuando es irreversible, ésta se debe principalmente a la sinterización térmica y al cambio de fase cristalina del óxido de titanio de anatasa a rutilo [4]. Por su parte, se ha propuesto que la desactivación reversible puede ocurrir debido a distintos factores, que incluyen: (a) cambio de estado de oxidación del vanadio a lo largo de las camas de catalizador, (b) deposición de productos residuales en la superficie del catalizador y (c) cambio de fase del TiO_2 . [5]

En el proceso industrial, el catalizador se desactiva gradualmente hasta perder su actividad a tal grado que se presentan pérdidas económicas asociadas a la disminución del rendimiento de la reacción hacia la obtención del anhídrido ftálico. En general, disminuciones de alrededor de 1% de rendimiento son catalogadas como suficientes para representar pérdidas económicas considerables. De este modo, cuando durante el proceso se observan caídas de rendimiento de incluso fracciones porcentuales, la estrategia típica para recuperar el rendimiento deseado consiste en aumentar la temperatura de operación del reactor. Aunque esta estrategia permite alcanzar valores de rendimiento aceptables de manera prácticamente instantánea, existe el riesgo de que el aumento en la temperatura del reactor provoque cambios estructurales del catalizador que ocasionen su desactivación irreversible en tiempos menores a los originalmente planeados.

Existe entonces la motivación de investigar la estructura de catalizadores industriales para la producción de anhídrido ftálico, antes y después de que han sido desactivados. Esto permitiría, comprender el modo en que cambios en la temperatura del reactor y en la concentración de la alimentación afectan la estructura del catalizador. En este trabajo se caracterizaron catalizadores empleados en el proceso de anhídrido ftálico de un reactor industrial y de un

reactor de planta piloto. Los catalizadores fueron analizados antes y después de ser usados. Las técnicas que se utilizaron para la caracterización fueron la medición de área superficial por la técnica BET (Brunauer, Emmett y Teller) y reducción a temperatura programada (TPR). Por otro lado, se realizó un módulo de usuario en un simulador comercial de un reactor catalítico para la producción de anhídrido ftálico. Esto permitiría comprender la influencia de la temperatura de la sal (medio de enfriamiento) en la conversión de o-xileno, el rendimiento de la reacción hacia la producción de anhídrido ftálico y por último la predicción de una posible ubicación del punto caliente a lo largo del reactor. Se utilizó un modelo unidimensional en Aspen Plus® V7.0 y el compilador Intel(R) Fortran Compiler 11.0.06.]

Capítulo 2

Antecedentes.

2.1 Anhídrido ftálico

El anhídrido ftálico, también conocido como ftalandiona, es un compuesto orgánico con fórmula $C_6H_4(CO)_2O$ (**Figura 2.1**). Este compuesto orgánico tiene gran importancia en la industria química debido a que es utilizado como materia prima para la manufactura de diversos productos, siendo el 90% de su consumo utilizado principalmente en tres aplicaciones: (1) como plastificante para las resinas de cloruro de polivinilo, (2) en la fabricación de piezas de fibra de vidrio reforzadas y (3) en la producción de las resinas de ftalato alquil-glicerol que son una base ampliamente usada para las pinturas.[1]

El anhídrido ftálico se ha estado produciendo continuamente desde 1872 cuando BASF desarrollo el proceso de oxidación parcial del nafteno usando aire[2]. Fue el primer anhídrido de un ácido dicarboxílico en ser usado comercialmente y su importancia es comparable con la del ácido acético.

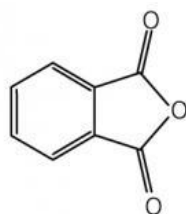


Figura 2.1 Fórmula química del anhídrido ftálico.

Hasta 1960, el anhídrido ftálico se estuvo produciendo exclusivamente del nafteno, pero debido a la alta demanda se empezaron a explorar diversas alternativas como materia prima. A finales de 1961 se exploraron alternativas como el uso de otros hidrocarburos aromáticos como alquilnaftalenos [6], antraceno [7], fenantreno, fluoreno, criseno [8], tetralina, siendo el mejor el uso del orto-xileno (o-xileno) [7]. El uso de o-xileno tiene las ventajas de ser producido directamente del craqueo del crudo del petróleo, un precio relativamente bajo y un fácil transporte en relación con otros hidrocarburos aromáticos.

En la producción del AF (anhídrido ftálico) la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador de pentóxido de vanadio soportado en óxido de titanio (V_2O_5/TiO_2). El reactor puede ser de lecho fluidizado o de lecho empacado [9], y se emplean reactores multitubulares. Un reactor industrial contiene alrededor de 10000 tubos [10] y el proceso de producción es complejo debido a diversos factores, entre los que destaca la gran cantidad de calor que libera la reacción, al ser ésta altamente exotérmica, lo que se traduce en la generación de un punto caliente a lo largo del reactor. Por ello, se necesita hacer uso de una sal eutéctica para la remoción de calor de los tubos del reactor. Otra de las complejidades de este proceso es la existencia de reacciones paralelas, ya que se genera una variedad de sub-productos que incluyen o-tolualdehído, ftalida, anhídrido maléico, entre otros. En la **Figura 2.2** se muestran diversos pasos que se han propuesto por investigadores para llevar a cabo la producción de anhídrido ftálico vía o-xileno.

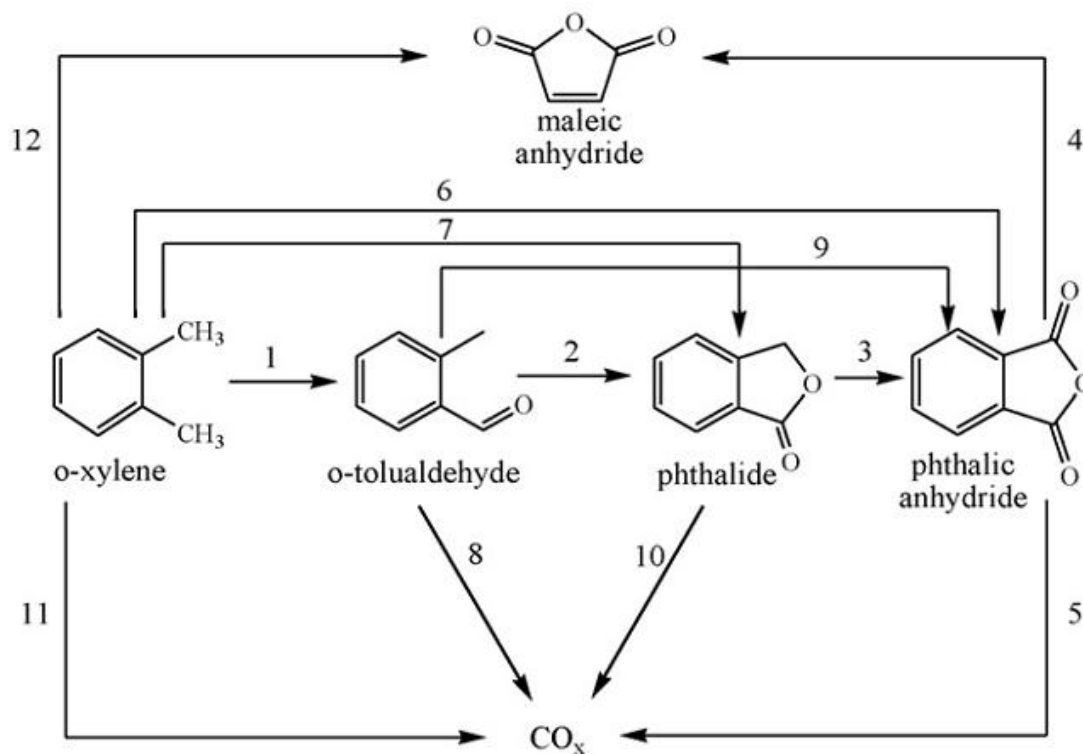


Figura 2.2 Pasos de reacción para obtener anhídrido ftálico. (Figura tomada de Gimeno y colaboradores [3])

Estas rutas han sido investigadas desde 1968 por Froment [11] continuando con otros investigadores como Skrzypek [12]. En la **Tabla 2.1** se resume las rutas de síntesis, siendo los trabajos más citados los de Calderbank[13] y Anastasov [14].

Por otro lado, la desactivación del catalizador y las condiciones del proceso que afectan la conversión del o-xileno también han sido estudiadas. Algunas de estas investigaciones se han llevado a cabo de forma experimental en reactores tubulares empacados (estudios del catalizador), mientras que otras utilizan simuladores o paquetes de programación para conocer la manera que impactan variables de proceso como la temperatura de la sal de enfriamiento [14, 15].

Tabla 2.1 Pasos de reacción en la producción de anhídrido ftálico.

Referencia	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Herten and Froment[16]	x		x			x	x	x	x	x	x	
Vanhove and Blanchard [17]	x	x	x	x	x			x	x			
Calderbank et al. [18] y Anastasov [19]	x	x	x		x	x						x
Wainwright and Foster. [2]	x	x	x	x				x				x
Yabrov and Ivanov. [20]	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x
Skrzypek et al. [12]	x	x	x			x	x		x		x	x
Papageorgiou et al. [21]	x	x	x						x			x
Dias et al. [1]	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x

2.2 Caracterización del Catalizador utilizado en la producción de anhídrido ftálico.

Como se mencionó anteriormente, BASF fue el pionero en la producción de anhídrido ftálico, siendo en la actualidad uno de los productores y proveedores del catalizador que se utiliza en el proceso. En 2004 se dio a conocer la composición y cierta caracterización del catalizador que se emplea [22]. Otros grupos de trabajo también han desarrollado y caracterizado diferentes catalizadores para el mismo proceso. Estos resultados se muestran en la **Tabla 2.2**, donde se hace una comparación entre los catalizadores, observándose diferencia en el área superficial y en los componentes que integran la fase activa del catalizador.

Tabla 2.2 Comparación de catalizadores utilizados en la producción de anhídrido ftálico.

Grupo de trabajo.	Composición del catalizador	Área Superficial m ² /g
Hefele, Gerhard;	V ₂ O ₅ (4.0%), Cs (0.4%),	21
Kratzer, Otto;	TiO ₂ Anatasa (Balance).	
Scheidmeir, Walter y	V ₂ O ₅ (7.5%), Sb ₂ O ₃ (3.2%),	21
Ulrich, Bernhard, Basf [22]	Cs (0.1%), P (0.15%), TiO ₂ Anatasa (Balance).	
	V ₂ O ₅ (4.0%), Cs (0.2%), P (0.2%), TiO ₂ Anatasa (Balance).	21
R. F. Mann and J. Downie,[23]	V ₂ O ₅ (9.95%), K ₂ O (14.7%), Fe (0.16%), SO ₃ (18.6%), SiO ₂ (Balance)	52
J. A. Juusola, D. W. Bacon and J. Downie [23].	V ₂ O ₅ (10.43%), K ₂ O (11.28%), SO ₃ (17.25%), SiO ₂ (Balance)	70.1
M. S. Wainwright and T. W. Hoffman[2].	V ₂ O ₅ (9.0%), K ₂ SO ₄ (29.0%), SO ₃ (12.0%), SiO ₂ (Balance)	40

El factor común en los catalizadores presentados en la **Tabla 2.2** es que en la fase activa se encuentra presente el pentóxido de vanadio (V₂O₅). El grupo de F. López-Isunza y L. Kershenbaum [24] atribuyen la desactivación del catalizador al cambio del número de valencia del V⁺⁵ a lo largo de la cama del reactor catalítico, mientras que el grupo de M. Galantowicz [5] y Anastasov [10] observaron que la desactivación del catalizador se debía a la sinterización y la transformación de la fase cristalina del óxido de titanio de anatasa a rutilo.

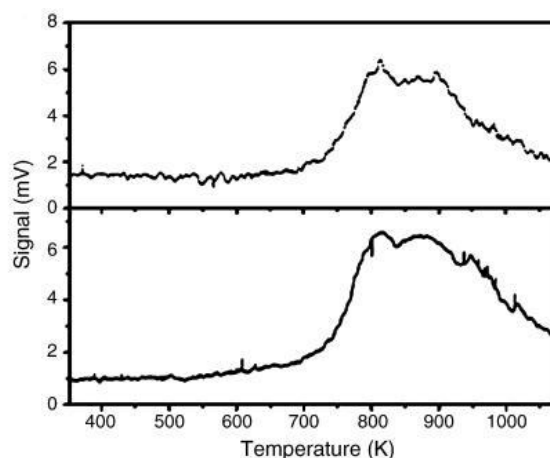


Figura 2.3 TPR a muestra fresca y con 100 horas de uso. (Figura tomada de Gimeno y colaboradores[3])

Gimeno y col.[3] realizaron estudios de TPR (**Figura 2.3**) y BET a un catalizador sintetizado por su grupo de trabajo en donde se comparó el catalizador fresco y previamente usado (100 horas de reacción). El primer perfil de TPR de la **Figura 2.3** (parte superior) corresponde a la muestra fresca y el segundo perfil de TPR de la misma figura (parte inferior) corresponde a la muestra de catalizador usado. Se observa la presencia de dos picos de reducción a la temperatura de 803 K y 873 K los cuales fueron asignados a la reducción de V^{+5} a V^{+4} y V^{+4} a V^{+3} respectivamente. Se observó que no hubo un cambio significativo en las muestras que se analizaron [3]. Este grupo de trabajo también realizó estudios del área superficial a ambos catalizadores (fresco y usado) en los cuales el valor fue el mismo ($7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) concluyendo que la desactivación del catalizador no se dio por sinterización química.

De manera similar, Almanza y col. [25] realizaron estudios de TPR a muestra de catalizadores que contenían V_2O_5 observando de igual forma dos picos de reducción. El primero de los picos fue observado entre $550\text{-}700^\circ\text{C}$ atribuyéndose a V^{+5} a V^{+4} , el segundo pico se localizó alrededor de 750°C y se atribuyó a la reducción de V^{+4} a V^{+3} observando que las muestras que emplearon

algunas contenían solamente un solo pico de reducción y posiblemente esto afecta el rendimiento de su catalizador. Investigaciones hechas por Mongkhonsi y Kershenbaum [26] dieron como resultado que el catalizador de V_2O_5/TiO_2 también se desactiva por especies adsorbidas en la superficie del catalizador, siendo ésta una desactivación reversible.

Por el lado del estudio del reactor se han realizado trabajos de investigación para localizar el punto caliente a lo largo de las camas del reactor, siendo los más citados investigaciones como las realizadas por Orozco [14], Anastasov [15], Papageorgiou [27] entre otros.

2.3 Simulación del reactor catalítico para la producción de anhídrido ftálico.

Al simular un reactor catalítico se debe tomar en cuenta a la partícula del catalizador, es decir las restricciones internas y externas de la transferencia de masa y calor. Los módulos de reactores de lecho empacado en los simuladores aún representan limitantes importantes. En general requieren expresiones explícitas para evaluar las velocidades de reacción sin considerar los efectos de masa y calor en la partícula y su alrededor; estos efectos para algunos casos pueden ocasionar importantes desviaciones en las predicciones de los resultados a la salida del reactor.

El uso de simuladores como Aspen permiten el uso de subrutinas de usuario que son opciones similares a las de los módulos de usuario en cuanto a que tienen que ser programadas e incorporadas a los modelos de reactores existentes; sin embargo, son de uso limitado a un modelo de reactor en especial. Para el caso de los modelos unidimensionales las ecuaciones de diseño son relativamente sencillas y el esfuerzo radica en la evaluación de las velocidades puntuales de reacción con procedimientos algorítmicos.

En el caso particular del anhídrido ftálico se han realizado investigaciones resolviendo las ecuaciones del reactor unidimensional como bidimensional. Siendo de los trabajos mas citados el de Calderbank et al.[13] y el de Anastasov [14] debido a que los parámetros los investigó experimentalmente de un catalizador de la compañía Basf notando diferencias en los perfiles de temperatura y la predicción del punto caliente.

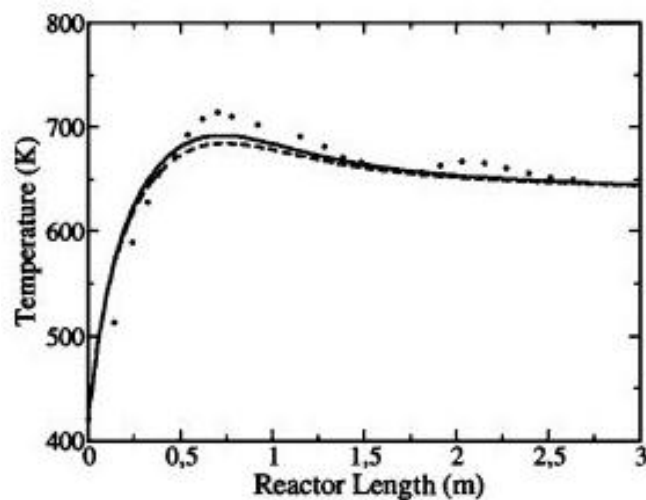


Figura 2.4 Punto caliente a lo largo del reactor catalítico. (Figura tomada de Orozco y colaboradores [14])

En el 2010 Orozco [14] utiliza la cinética de Calderbank et al. [13] junto con los parámetros fisicoquímicos reportados por Anastasov [19], siendo el resultado de aproximaciones de datos obtenidos por simulación y datos experimentales (**Figura 2.4**). Cabe mencionar que este trabajo y otros relacionados [28-30] han realizado la resolución de las ecuaciones diferenciales con lenguajes de programación como C++, pero no lo han relacionado con simuladores como Aspen, que es una parte de lo que se realiza en este trabajo de tesis.

Capítulo 3

Metodología

3.1 Metodología experimental.

Para la caracterización de catalizadores se emplearon muestras de catalizadores industriales de dos proveedores diferentes (A y B). La presentación de cada catalizador es en forma de anillos rashing (**Fig. 3.1**).

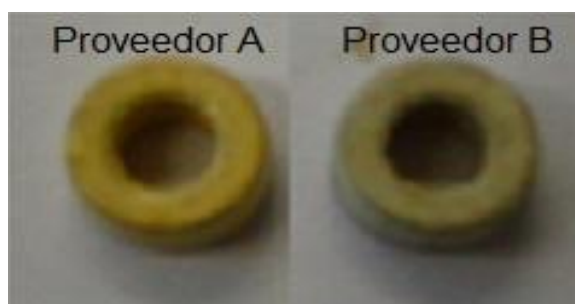


Figura 3.1 Presentación física de catalizadores proporcionados por los proveedores A y B

En cada caso, se cuenta con muestras de catalizador fresco (sin usar) para cada una de las camas con que se carga el reactor según se identifican en la **Figura 3.1**. Además, se cuenta con muestras de catalizadores usados provenientes de (a) una mezcla del catalizador de las distintas capas con que fue cargado un reactor industrial (de ambos proveedores) y (b) muestras individuales de catalizador de cada una de las camas después de uso en una planta piloto

(únicamente proveniente del proveedor B). El catalizador usado en la planta piloto se encontraba almacenado en una manguera de plástico de aproximadamente 1.5 m de longitud. Esta manguera se dividió en 10 secciones como se muestra en la **Figura 3.1**, donde cada sección representa una parte de la cama del reactor piloto.

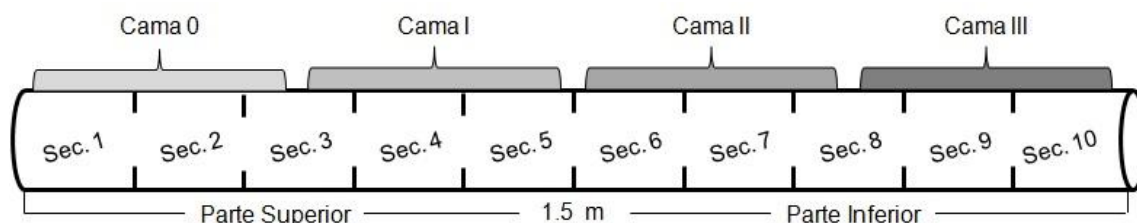


Figura 3.2 Secciones de la planta piloto.

Debido a que es altamente probable que sólo la parte superficial de los anillos contenga la parte activa, se procedió a separar el recubrimiento de los anillos limando la superficie de muestras de catalizador con una espátula y pulverizado con ayuda de un mortero. Tanto el recubrimiento como la parte cerámica (parte interna de los anillos) fueron pulverizadas y se caracterizaron por separado como se describe más adelante.

3.1.1 Activación de los catalizadores frescos.

Los catalizadores frescos fueron activados mediante un tratamiento térmico. Para ello, se colocaron 30 g de catalizador en un crisol y se calentaron en una mufla a 400 °C durante 24 horas. Después, se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se almacenaron en un desecador. Este procedimiento se realizó con los anillos antes de separar el recubrimiento del cerámico.

3.1.2 Determinación de Área Superficial.

El área superficial de cada muestra de catalizador fue determinada por el método BET (Braunauer-Emmett-Teller). Para ello, se utilizó un equipo de Quantachrome Instruments (ChemBET) empleando una atenuación de 32 y una sensibilidad del detector de conductividad térmica (TCD) de 150. En los experimentos, se pesaron aproximadamente 0.20 g de cada muestra en una celda de cuarzo. Después, las muestras fueron degasificadas a 120 °C durante una hora dejándose enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, se hizo fluir una mezcla de 30% N₂ en balance con He (80 ml min⁻¹) a temperatura ambiente y después la celda se enfrió con un baño de nitrógeno líquido. Una vez que el TCD monitoreó la adsorción de N₂, el baño de N₂ líquido fue remplazado con uno de agua a temperatura ambiente para desorber el N₂ de la muestra.

3.1.3 Experimentos de Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Para los experimentos de TPR se utilizó el mismo equipo de Quantachrome Instruments (ChemBET) con una atenuación de 32 y una sensibilidad de TCD de 150. Se pesaron aproximadamente 1 g de cada muestra en una celda de cuarzo tipo U. Las muestras fueron degasificadas a 120 °C durante una hora en la celda. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se hizo fluir una mezcla de gas reductor 4% H₂ en balance con Ar (50 ml min⁻¹) en una rampa de 10°C min⁻¹ hasta 1000 °C. Estos análisis fueron realizados a cada una de las muestras de catalizadores frescos y usados.

3.2 Metodología Simulación.

Se emplea Microsoft Visual Studio 2008 y el compilador “Intel(R) Fortran Compiler 11.0.06” para realizar el código en fortran y hacer el vinculo con el simulador comercial. Se utiliza *Aspen Plus® V7.0* para realizar las simulaciones pertinentes.

3.2.1 Creación de la librería.

- La librería es creada en el simulador *Aspen Plus® V7.0*, en la barra de menú, se selecciona la opción “Library | New”.
- Se designa un nombre a la librería que se va a crear, en este caso se nombra “Catalítico”.
- Posteriormente, se selecciona la ruta en donde se va a guardar.
- En la librería “Catalítico”, se crea una categoría nombrada “Reactor Empacado”. En esta categoría se añade un equipo de la pestaña “User model” que se ubica en “Model library”.
- Se elige la opción “User2”, primero se selecciona el primer icono (User2). Este icono se añade a “Reactor Empacado”.
- Se cambia de nombre al equipo por “1D_AF”, haciendo referencia a un modelo unidimensional para la producción de anhídrido ftálico y se finaliza.
- Nuevamente, se selecciona la librería “Catalítico” habilitando las opciones “Writable” y “Edit”.
- Para cambiar el diseño del equipo se selecciona “Edit current icon”.
- Se dibuja un reactor con esferas en el interior haciendo referencia a un reactor empacado. Se finaliza el diseño del reactor y se observa que el nuevo equipo aparece en la sección “Reactor Empacado” del “Model library”

3.2.2 Configuración del usuario.

Se brinda una configuración de usuario al equipo "1D_AF", donde se introducen distintos parámetros fisicoquímicos de las reacciones, así como datos del catalizador y del reactor que se va a simular. La **Tabla 3.1** muestra las variables que se deben de dar de alta.

Tabla 3.1 Variables del simulador.

Parámetro	Descripción	Unidades
NSTEP	Número de pasos de integración.	-
WTOTAL	Peso total de catalizador.	gr.
NTAB	Tabulación de resultados en panel de control de simulación.	-
TOL	Tolerancia del método de disparo.	-
EPS	Tolerancia en la integración del método de disparo.	-
H1	Estimación inicial del paso de integración método de disparo.	-
HMIN	Tamaño mínimo de paso de integración del método de disparo.	-
UG	Coeficiente global de transferencia de calor.	W/m ² K
DT	Diámetro del tubo.	m
CPRESION	Caída de presión.	Bar
RHOB	Densidad del lecho empacado.	gr/cm ³
RHOP	Densidad de partícula.	gr/cm ³
DP	Diámetro de partícula del catalizador.	cm
DHREACCION()	Calor de reacción.	J/mol
DEEFECTIVA()	Difusividad efectiva.	cm ² /s
APROXMASA()	Aproximación del balance masa en la partícula.	-

KEPART	Conductividad térmica partícula.	W/(cmK)
APROXTEMP	Aproximación del balance de energía en la partícula.	-
KM ()	Transferencia de masa capa límite.	m/s
AM	Área efectiva externa del catalizador por peso de catalizador.	m ² /gr
HM	Coeficiente convectivo de transferencia de calor.	W/(m ² K)
ENERGYACT ()	Energía de activación.	J/mol
COEFEST()	Coeficiente estequiométrico.	-

Estas variables se exportan de Aspen en formato “.f” para ser usadas en los vínculos entre el simulador y el lenguaje de programación. Se selecciona “Library|Catalítico|Writable”, escogiéndose el reactor “1D_AF” con la opción “User model configuration editor”. En la barra de menú del simulador se elige “Fortran|Export” y se guarda el archivo “.f” en la ubicación donde está guardada la librería.

3.2.3 Creación del código.

La creación del código se lleva a cabo en Microsoft Visual Studio 2008. Se deben tener las siguientes consideraciones:

Nombres de Archivo: El nombre debe iniciar con al menos una letra, sin caracteres especiales. La terminación de extensión debe ser “.f”.

Nombres de Subrutinas: Los nombres de las propiedades físicas y modelos de *Aspen Plus® V7.0*. son dictados por el simulador. Los nombres de los Modelos de Usuario de Fortran no deben ser de más de 6 caracteres.

Doble Precisión: Todas las variables reales deben de ser declaradas como “double precision (REAL*8)”.

Aspen Plus® V7.0. Common Blocks: Los bloques comunes son definidos en los archivos de trabajo. Para referenciar cualquier variable de un bloque común se debe incluir la sintaxis de “C”. Por ejemplo, para incluir common DMS_GLOBAL: #include “dms_global.cmn”

Dummy Dimensions: Si en la lista de argumentos de la subrutina muestra como dimensión (1), se debe de declarar dicha variable como un arreglo con una dimensión redundante de 1.

Unidades: Todas las variables en la lista de argumentos están en unidades del SI a menos que la descripción de la variable indique lo contrario.

3.2.4 Compilación y enlace de la subrutina

- Finalizado el código en fortran se compila con “*Aspen Plus® V7.0. Simulation Engine*”.
- Este programa se encuentra en la ruta: “*Todos los programas, Aspen Tech, Process modeling V7.0, Aspen Plus® V7.0. , Aspen Plus® V7.0. Simulation Engine*”.
- Posteriormente, se abrirá una ventana de MS-DOS, donde se localizará la carpeta que contiene el código en Fortran.
- Se escribirá el comando “aspcomp” seguido del nombre del programa con la extensión *.f (ejemplo “aspcomp nombre.f”).
- Si no existe error en el código, este se compilará exitosamente creando archivos tipo objeto (.obj). Se mantiene la ventana MS-DOS disponible para crear los vínculos con Aspen.

- Posteriormente, se guarda en un archivo “.txt” la ubicación del archivo “.obj” y la ruta del archivo “.f” que se obtuvo de la configuración de las variables. Este documento se titula con el nombre de “nombre_List_OBJ.opt”.
- Ya creado el .txt se escribe en la ventana de MS-DOS el comando “asplink” seguido del título del .txt (asplink [dlopt nombre_list_objs.opt] nombre.), un archivo “.dll” es creado.
- Este es un link que se requiere Aspen para interactuar con fortran.
- Se escribe otro archivo “.txt” titulado “nombre_Loc_DLL.opt” que contendrá la ruta del archivo “.dll” creado anteriormente.
- Estos vínculos son los que se necesitan para que funcione correctamente el simulador Aspen y el código en fortran.
- Cuando se realicen las simulaciones se seleccionará “Run”, “Settings”, y en la opción “Linker options” se escribirá “nombre_Loc_dll.opt”.

Capítulo 4

Resultados y discusión.

4.1 Parte experimental: Análisis de área superficial (BET)

La **Tabla 4.1** muestra una comparación de las áreas BET del recubrimiento y del cerámico de muestras de los catalizadores de los proveedores A y B. En este caso, solamente se incluye una comparación de la cama 0 de ambos proveedores.

Tabla 4.1 Área superficial de la cama cero de los proveedores A y B.

Muestra	Peso (g)	Área (m ² /g)	Error
Recubrimiento A0	0.1960	21.91	± 0.18
Cerámico A0	0.1957	2.51	± 0.21
Recubrimiento B0	0.1943	18.70	± 0.19
Cerámico B0	0.2005	1.96	± 0.22

Se observa que el área del recubrimiento es significativamente mayor que la del cerámico en las muestras de ambos proveedores. (**Tabla 4.1**). Esto sugiere que el cerámico es un anillo inerte, lo que es consistente con lo reportado en una patente de uno de los proveedores del catalizador, donde se sugiere que el anillo

cerámico sólo tiene la función de servir como base para colocar el recubrimiento que contiene la fase activa[22]. Por lo tanto, se descarta hacer análisis posteriores al cerámico, sometiendo sólo a pruebas los recubrimientos de los catalizadores proporcionados de ambos proveedores.

En las **Figuras 4.1** y **4.2** se muestra la dependencia entre las áreas del recubrimiento del catalizador fresco de los proveedores A y B, respectivamente, y su posición en las distintas camas del reactor. En el caso del catalizador del proveedor A (**Fig. 4.1**), se observa que la cama 0 es la que posee menor área superficial, es decir, a medida que aumenta la profundidad del reactor, aumenta el área superficial del catalizador. En promedio, el área superficial del catalizador del proveedor A es de $23.73 \text{ m}^2\text{gr}^{-1}$.

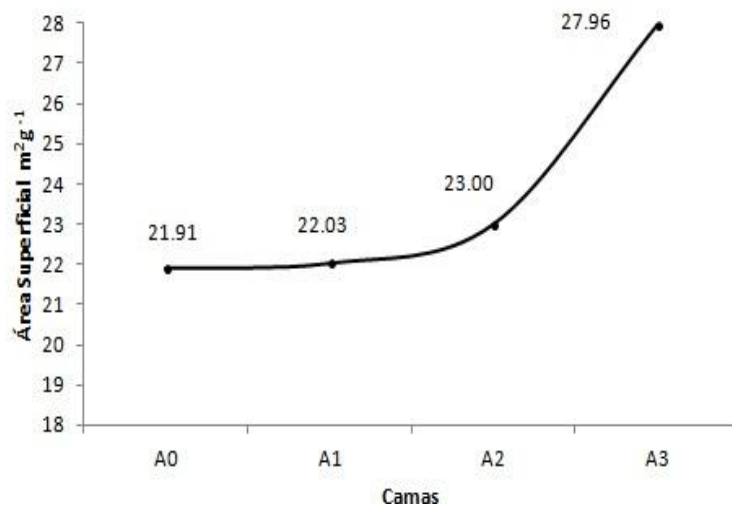


Figura 4.1 Tendencia del área superficial del proveedor A.

No obstante, en el caso del proveedor B (**Fig. 4.2**), se observa que la cama que posee menor área superficial no es la cama 0, sino la cama I (profundidad estimada de 130 cm) del reactor. En promedio, el área superficial del catalizador del proveedor B es de $19.37 \text{ m}^2\text{gr}^{-1}$.

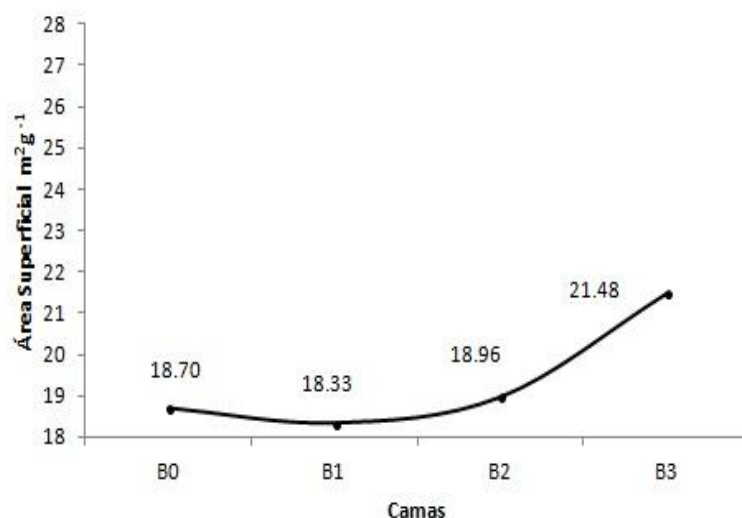


Figura 4.2 Tendencia del área superficial del proveedor B.

Estos resultados sugieren que existe diferencia en el diseño de los catalizadores que componen cada cama del reactor y que esto depende de cada proveedor. Aunque a simple vista pudiera parecer que las áreas son similares, si se calculara el área total de superficie de catalizador disponible en una carga típica de un reactor industrial, la diferencia es significativa. Por ejemplo, suponiendo una carga de 1 tonelada de catalizador, el área promedio del catalizador del proveedor A sería de $23,730,000 \text{ m}^2$, mientras que la del catalizador del proveedor B sería de $19,370,000 \text{ m}^2$. Esto corresponde a una diferencia de área de $4,360,000 \text{ m}^2$.

Como se mencionó en el capítulo I, una pérdida sustancial de área superficial durante una reacción catalítica puede ser responsable de la desactivación de un catalizador. En la **Tabla 4.2** se comparan las áreas superficiales de catalizadores frescos de los proveedores A y B con las de los mismos catalizadores después de que fueron utilizados durante aproximadamente 4 años en un reactor industrial.

Tabla 4.2 Diferencia de área superficial entre el catalizador nuevo y el usado.

Muestra	Peso (g)	Área (m ² /g)	Error	Diferencia
A Nuevo	0.1908	23.73	±0.21	1.82
A Usado	0.1910	21.90	±0.18	
B Nuevo	0.1996	19.37	±0.20	1.08
B Usado	0.1998	18.29	±0.23	

Los resultados muestran que en ambos casos existió una pérdida de área superficial mayor a $1 \text{ m}^2\text{gr}^{-1}$ debido al uso en reacción de los catalizadores. Nuevamente, aunque esta diferencia pudiera parecer pequeña, si se considera una carga de 1 tonelada de catalizador, en realidad la pérdida de área resulta significativa. De hecho, la pérdida en cada caso es del 7.71% para el catalizador del proveedor A y 5.58% para el catalizador del proveedor B. Estas pérdidas pudieran explicar pequeñas disminuciones en el rendimiento de los catalizadores a lo largo del tiempo.

Un problema con los datos de la **Tabla 4.2**, es que en ella solo se muestran resultados promedio de las distintas camas del reactor industrial, pues es operativamente imposible separar los catalizadores de cada una de las camas al descargar el reactor. Un análisis más detallado del cambio que sufre el área superficial en las camas cuando los catalizadores son usados en reacción se muestra en la **Figura 4.3**, donde se grafican y comparan los resultados del catalizador del proveedor A de las camas de un reactor de planta piloto con los resultados del catalizador fresco.

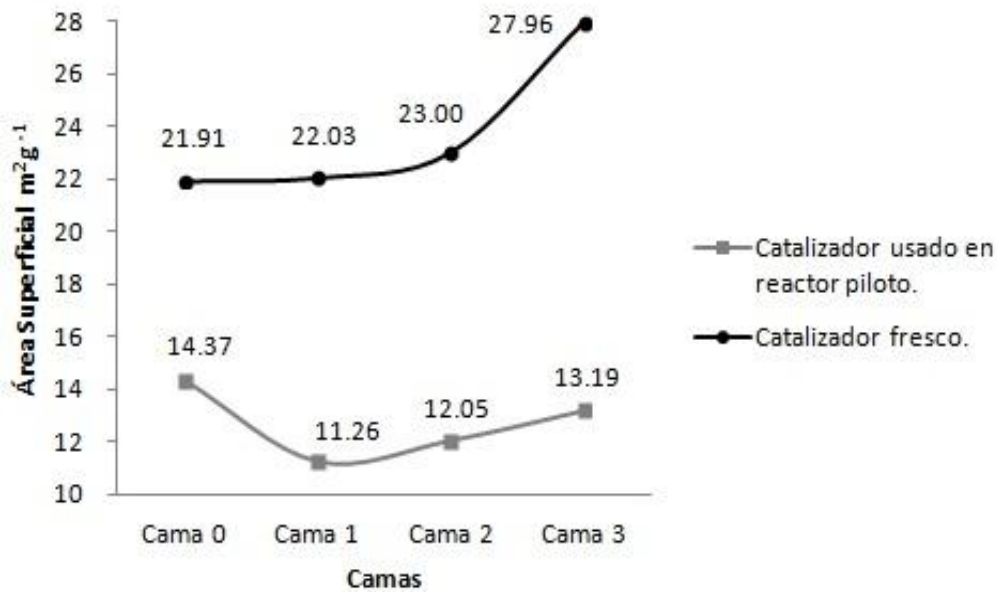


Figura 4.3 Diferencia entre catalizador fresco y usado en un reactor piloto del proveedor A.

Se observa que hubo pérdidas de área superficial en cada cama de la planta piloto, en la cama 0 se tiene un decremento del 34%, la cama 1 del 49% y pérdidas del 48% y 53% de la cama 2 y 3, respectivamente. Cabe mencionar que el tiempo de uso del catalizador en el reactor piloto fue menor a los 4 años de uso en el reactor industrial, por lo que las condiciones de operación fueron manipuladas para favorecer de manera rápida la desactivación significativa del catalizador. Con los resultados anteriores se concluye que es altamente probable que haya ocurrido sinterización química de la fase activa del catalizador durante su uso en la planta piloto, lo que redujo de manera significativa el área superficial, causando la disminución del rendimiento del catalizador.

4.2 Parte experimental: Análisis de reducción a temperatura programada (TPR).

En la **Figura 4.4** se muestra el perfil de TPR de muestras de catalizadores frescos que integran las camas del proveedor A, se observa que aparecen dos picos de consumo de hidrogeno que se atribuyen a la reducción del V^{+5} . El primer pico aparece aproximadamente a 762 °C, se infiere que es debido a la reducción de V^{+5} a V^{+4} , y el segundo de ellos es la reducción de V^{+4} a V^{+3} , este ultimo pico se presenta aproximadamente en 890 °C

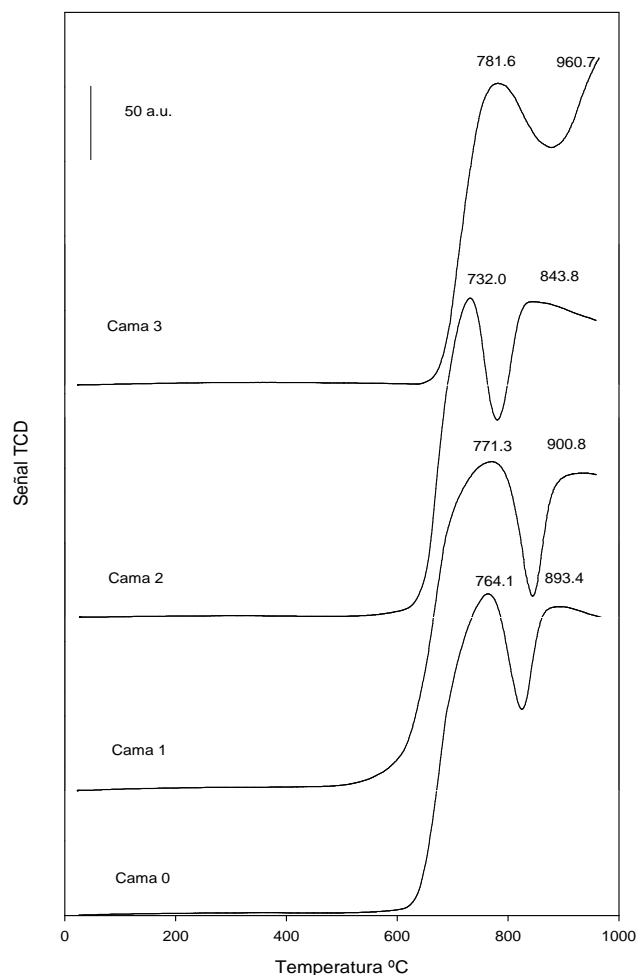


Figura 4.4 Perfil de TPR de catalizadores frescos del proveedor A.

El mismo caso se presenta en el catalizador del proveedor B (**Figura 4.5**) donde se observa la presencia de los dos picos de consumo de hidrogeno, el primer pico se presenta aproximadamente en 728 °C, mientras que el segundo pico alrededor de 860 °C atribuyéndose a la reducción de V^{+5} a V^{+4} y V^{+4} a V^{+3} respectivamente.

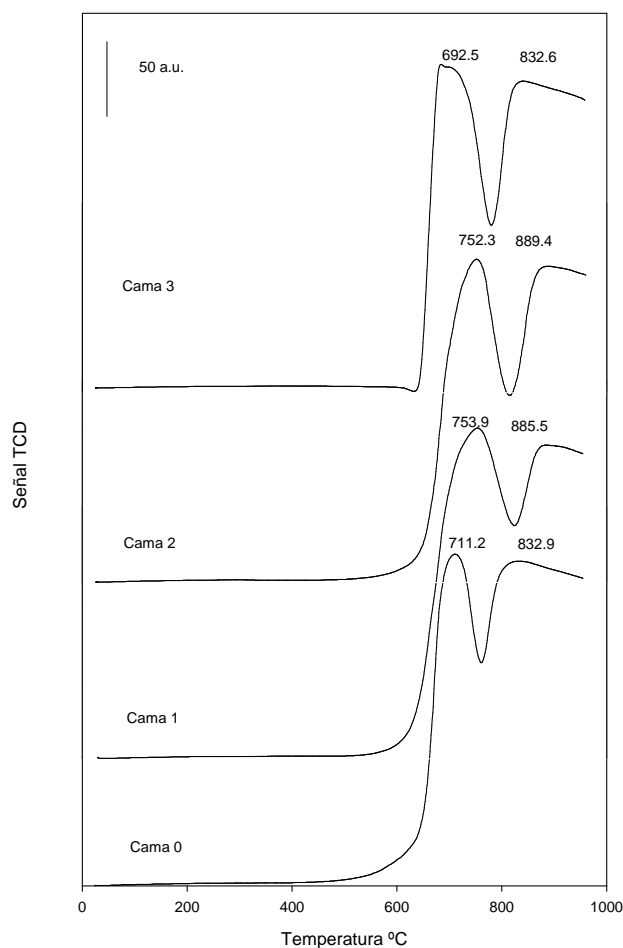


Figura 4.5 Perfil de TPR de catalizadores frescos que componen las camas de un reactor del proveedor B.

Estos resultados sugieren que no existe diferencia significativa sobre la presencia de V^{+5} en la fase activa entre los catalizadores ya que este es observado en los catalizadores frescos de las cuatro camas de ambos proveedores. En donde se observan cambios significativos es en la **Figura 4.6**

donde se presenta el resultado del análisis de TPR del catalizador del proveedor A usado en el reactor industrial donde se observa solo un pico de consumo de hidrogeno aproximadamente en 891 °C, atribuido a la reducción del V^{+4} a V^{+3} . Estos resultados sugieren que el catalizador se redujo de manera significativa cuando estaba siendo usado en reacción quedando con número de oxidación de V^{+4} .

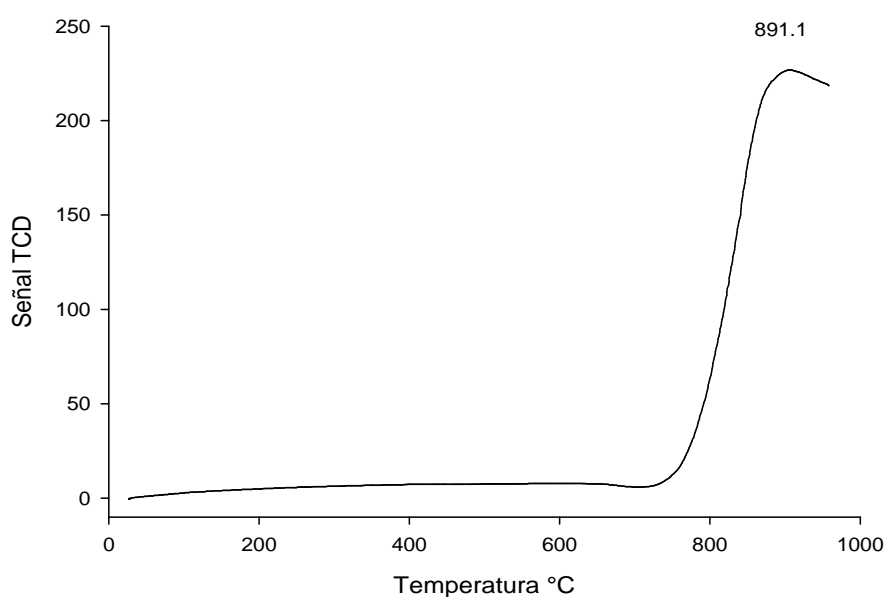


Figura 4.6 Perfil de TPR de mezcla de catalizadores de las camas de un reactor del proveedor A.

En el caso del proveedor B (**Figura 4.7**) se observa la presencia de los dos picos de reducción del V^{+5} , el primero de ellos se encuentra a 736 °C atribuyéndose a la reducción de V^{+5} a V^{+4} , el segundo pico de consumo de hidrogeno se atribuye a la reducción de V^{+4} a V^{+3} , el pico máximo de este pico se encuentra localizado a 855 °C aproximadamente. Cuando se observa el primer pico de reducción de la **Figura 4.7** y se compara con alguna de las camas de catalizador fresco del proveedor B (**Figura. 4.5**) se observa que aunque existe la presencia de V^{+5} , el área es significativamente menor que el área de un catalizador fresco.

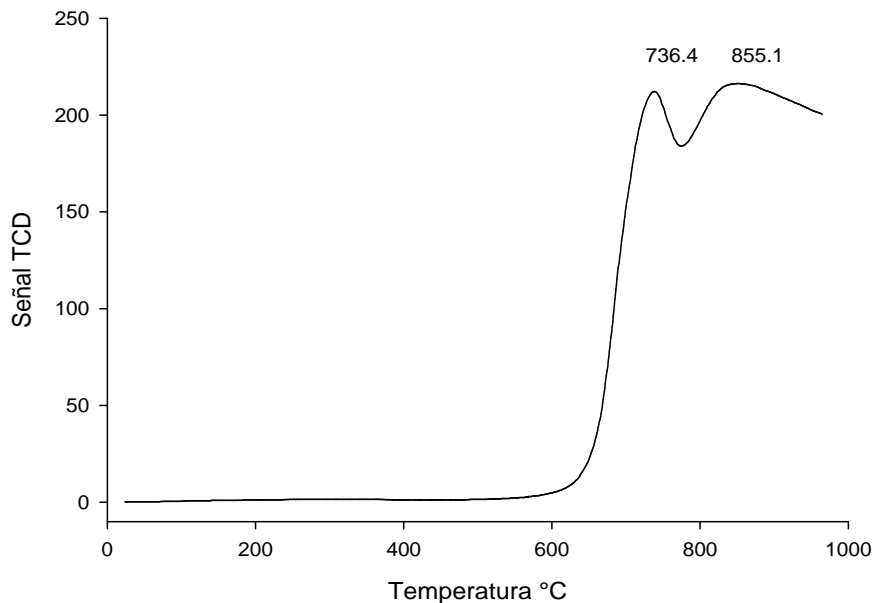


Figura 4.7 Perfil de TPR de mezcla de catalizadores de las camas de un reactor del proveedor B.

Se infiere que la desactivación de los catalizadores usados de ambos proveedores fue por el cambio de valencia del vanadio ya que se observa que hubo reducción de la fase activa del catalizador cuando estaba siendo utilizado en reacción, presentando mayor reducción el catalizador del proveedor B. Lo anterior coincide con lo que se encuentra reportado sobre la desactivación de los catalizadores para la producción de anhídrido ftálico en donde mencionan que esta puede deberse al cambio de estado de oxidación del vanadio a lo largo de las camas del reactor[3]. Cabe mencionar que los resultados de las **Figuras 4.6 y 4.7** son de la mezcla de catalizadores usados en un reactor industrial, un mejor análisis se presenta en la **Figura 4.8** donde se muestran los perfiles de TPR de los catalizadores del proveedor A usados en las camas de un reactor de planta piloto.

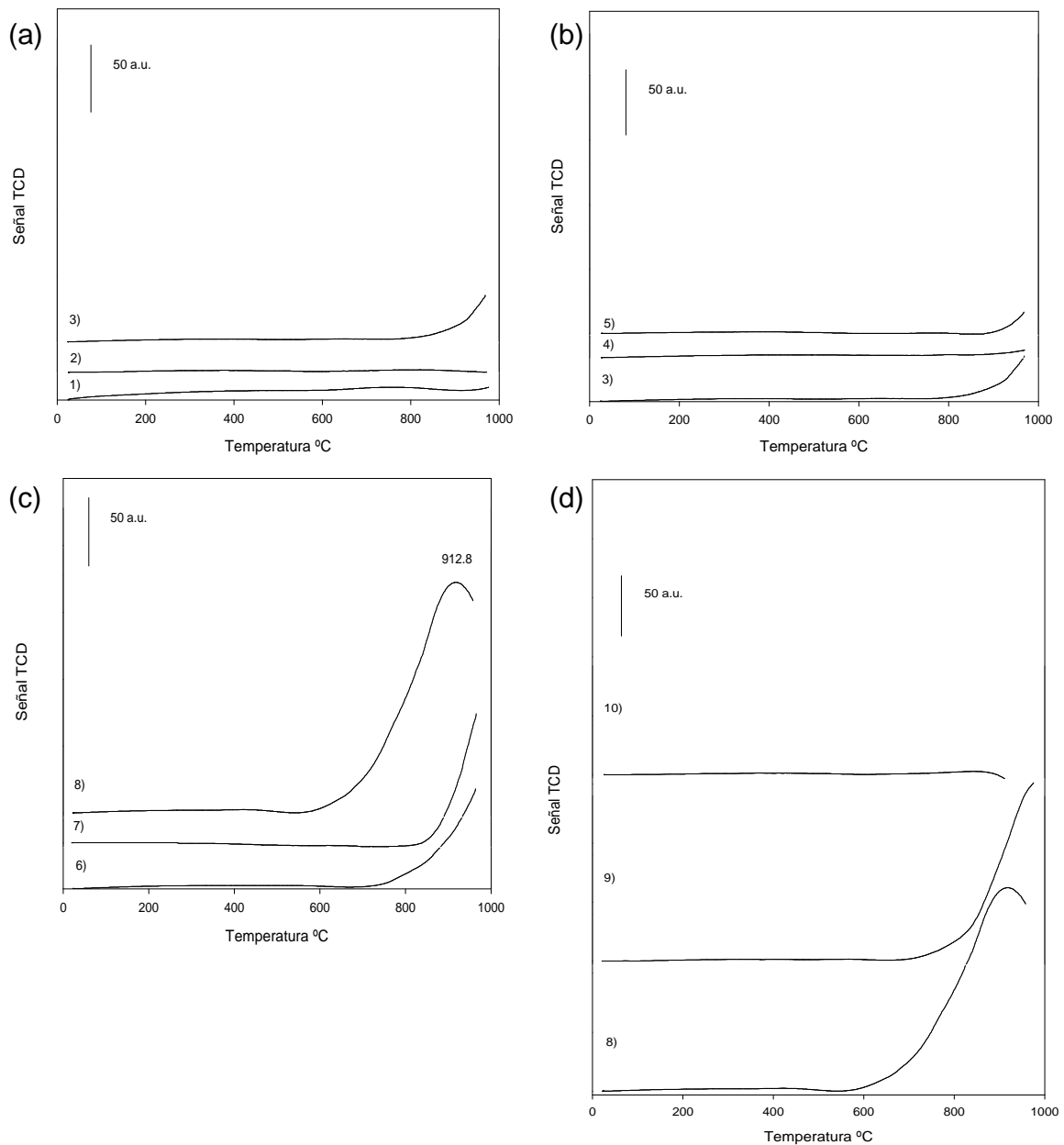


Figura 4.8 Perfil de TPR de catalizadores de las camas de un reactor piloto

Las primeras dos camas que corresponde a la **Figura 4.8 (a) y (b)** se observa que el catalizador está reducido ya que no presenta picos de consumo de hidrógeno como cuando está el catalizador fresco. A partir de las últimas dos camas se logra observar picos de reducción del V^{+4} a V^{+3} aproximadamente a una temperatura de 912 °C. En general el catalizador sufrió cambios en la fase activa

siendo las primeras dos camas las que sufrieron más cambios. Con los resultados anteriores se refuerza la conclusión de que es altamente probable que haya ocurrido sinterización química de la fase activa del catalizador durante su uso en la planta piloto.

4.3 Parte Simulación: Librería Creada y construcción de vínculos.

En el simulador Aspen Plus® se crea la librería catalítico (Figura 4.9) para el módulo unidimensional de la producción de anhídrido ftálico.

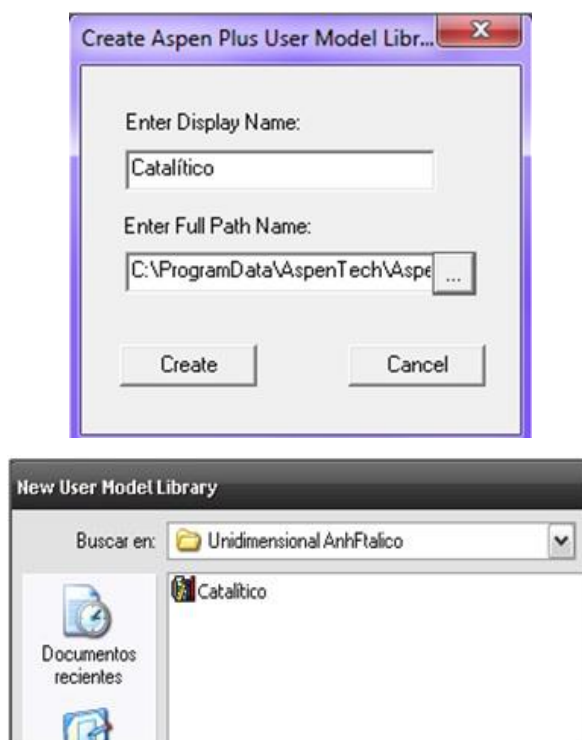


Figura 4.9 Librería catalítico.

Ya creada la librería se realiza una categoría titulada “Reactor empacado” (Figura 4.10), donde se crea un modelo de reactor nombrado “1D_AF”.

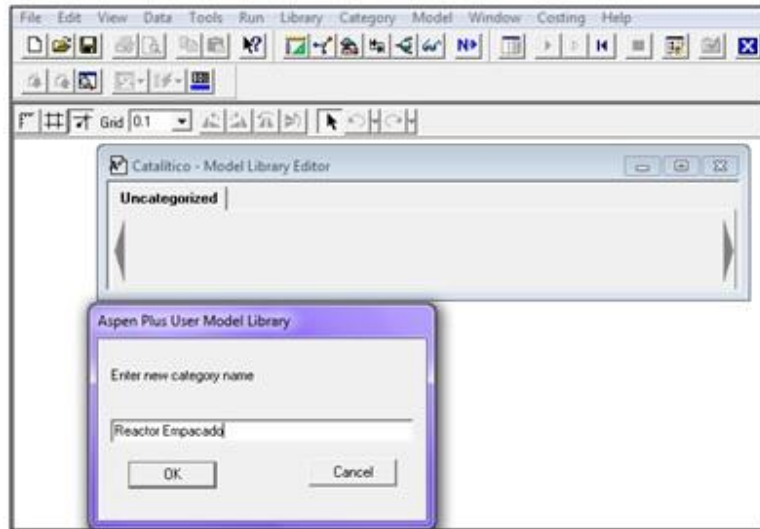


Figura 4.10 Categoría Reactor Empacado

El diseño del reactor (**Figura 4.11**), se realiza con las herramientas del editor del simulador Aspen Plus®

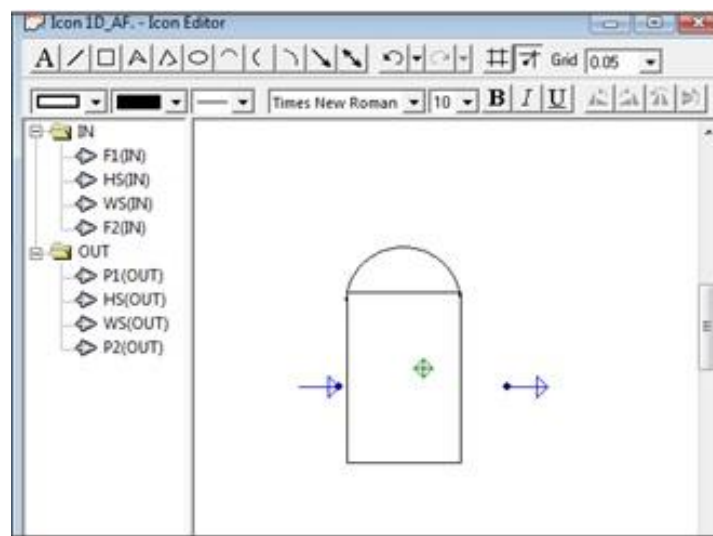


Figura 4.11 Diseño del reactor.

El diseño final del reactor hace una analogía a un reactor empacado de catalizador tipo esfera. Este reactor se diseña con el objetivo que cuente con las conexiones de entrada y salida de material (**Figura 4.12**)

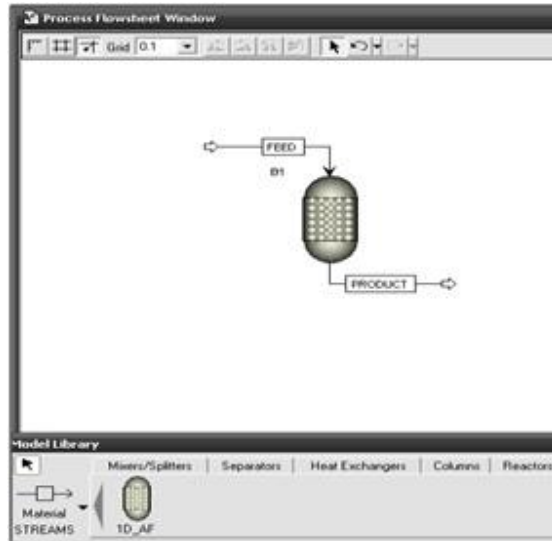


Figura 4.12 Entrada y salida de material.

Finalizado el diseño del reactor se guardan los cambios realizados en la librería creada anteriormente. Al guardar los cambios, el nuevo reactor se encuentra en la sección de equipos del simulador *Aspen Plus*[®] (**Figura 4.13**). Posteriormente, se configuran las variables que se requieren para poder manipular el nuevo reactor empacado.

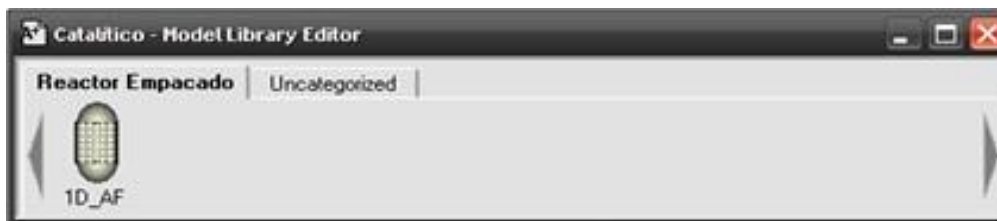


Figura 4.13 Reactor empacado para la producción de anhídrido ftálico.

La configuración de las variables se realiza en el icono del reactor previamente diseñado (**Figura 4.14**). Algunas de estas variables ya vienen dadas por default, así como la nomenclatura que se ocupa.

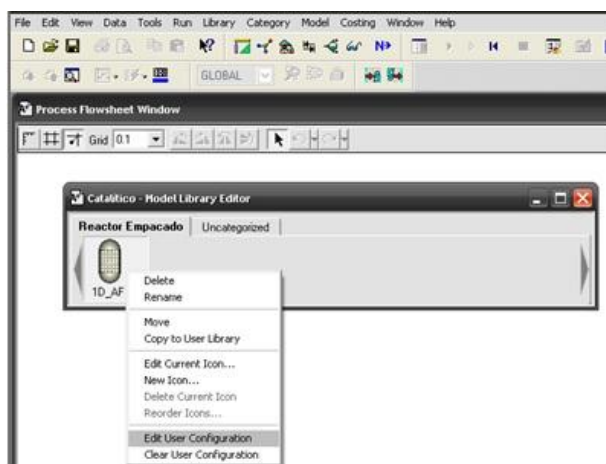


Figura 4.14 Editor del usuario.

En la configuración, se de alta algunas variables como son la caída de presión (CPRESION), densidad del lecho empacado (RHOB), densidad de la partícula (RHOP), entre otros (**Figura 4.15**). Se debe especificar el tipo de la variable, estas varían entre *Real* e *Integer*. *Real* es el *Tipo* por defecto. Por ejemplo para NSTEP, se hace clic en el campo *Tipo* y se selecciona *Integer* en el menú desplegable.

Variable Name	Type	Dimension	Depth	Input/Output
NSTEP	Integer	Scalar	0	Input Only
WTOTAL	Real	Scalar	0	Input Only
NTAB	Integer	Scalar	0	Input Only
TOL	Real	Scalar	0	Input Only
EPS	Real	Scalar	0	Input Only
H1	Real	Scalar	0	Input Only
HMIN	Real	Scalar	0	Input Only
UG	Real	Scalar	0	Input Only
TC	Real	Scalar	0	Input Only
DT	Real	Scalar	0	Input Only
CPRESION	Real	Scalar	0	Input Only
RHOB	Real	Scalar	0	Input Only
RHOP	Real	Scalar	0	Input Only
DP	Real	Scalar	0	Input Only
NREAC	Integer	Scalar	0	Input Only
NMOCKINETICS	Integer	Scalar	0	Input Only

Figura 4.15 Configuración de variables.

Esto se hace para cada variable que se vaya a ocupar. Una vez configuradas las variables se extraen en formato de archivo de fortran (**Figura 4.16**). Se guardan en la carpeta en la que se está trabajando para que no existan errores en el momento de crear los vínculos.

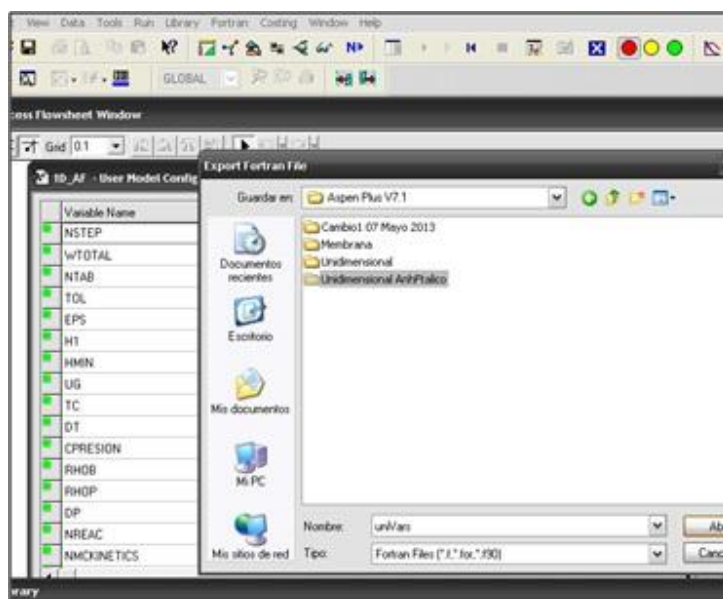


Figura 4.16 Creación de las variables en un archivo de fortran.

En la carpeta “Unidimensional AnhFtálico” que se adjunta en esta tesis se tiene el código en fortran de las variables y el código del reactor, llamados *uniVars* y *uni* respectivamente. Se parte de un código anterior generado por el estudiante *Pedro Enrique (2009)* en una tesis de maestría. Terminado el código en fortran del modelo unidimensional se realiza la compilación del código con Aspen Plus Simulation Engine® dando como resultado los archivos .obj y .dll. Antes de compilar el código se deben tener en cuenta lo siguiente:

- Instalar el *Microsoft Visual Studio 2008*
- Una vez instalado el *Microsoft Visual Studio 2008* se instala *Intel(R) Fortran Compiler 11.0.061* o alguna otra versión más actualizada.
- Posteriormente, instalar el *Aspen Plus®*. Se selecciona al final de la instalación del simulador el programa *Intel(R) Fortran Compiler 11.0.061* como compilador principal. El compilador por default del *Aspen Plus®* es el *Compilador Compaq fortran (Figura 4.17)*

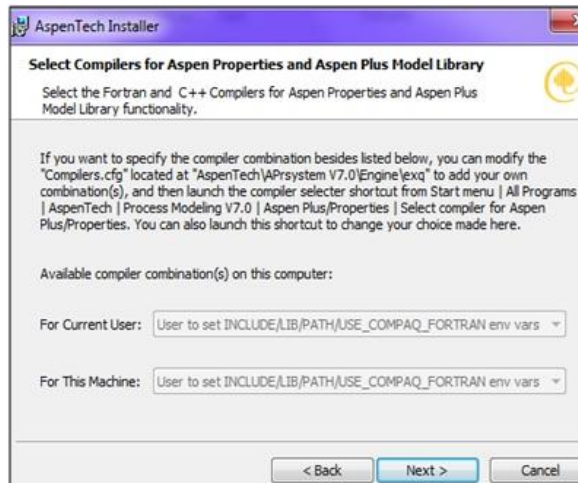


Figura 4.17 Selección del compilador antes de instalar Aspen Plus®

- Si primero se tuviera instalado el *Aspen Plus*® se debe cambiar el compilador por default desde la siguiente ruta:

“start menu | All programs | AspenTech | Process Modeling V7.0| AspenPlus\Properties |Select compiler for Aspen Plus/Properties.”
Y seleccionar de la lista el número del compilador de interés (**Figura 4.18**)

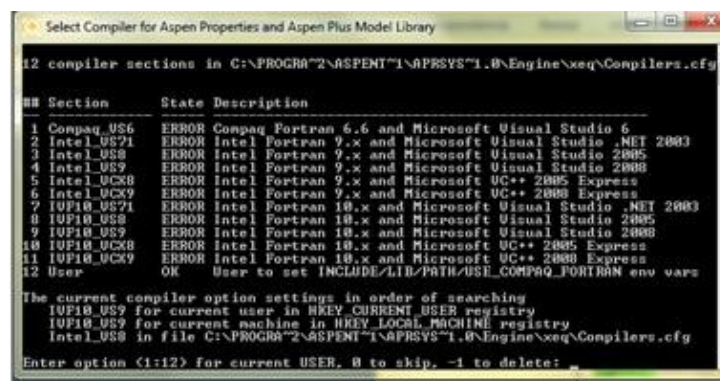


Figura 4.18 Selección del compilador después de instalar Aspen Plus®.

Una vez instalado el compilador con las librerías se prosigue a compilar el código. En la ventana de Aspen Plus Simulation Engine® (**Figura 4.19**) se escribe

la palabra *cd* seguido del nombre de la carpeta donde se tiene guardado el código (debe ser la misma ubicación de la librería), esto para entrar en la carpeta.



```
Aspen Plus V7.1 Simulation Engine Window - asplink uni
Welcome to the Aspen Plus V7.1 Simulation Engine.
C:\Documents and Settings\All Users\Datos de programa\AspenTech\Aspen Plus V7.1>
cd unidimensional
C:\Documents and Settings\All Users\Datos de programa\AspenTech\Aspen Plus V7.1\
Unidimensional> asplink uni
Linking uni.dll; sending messages to uni.ld
```

Figura 4.19 Uso del compilador asplink.

Posteriormente se escribe la palabra *aspcomp* seguido del nombre del archivo “.f”. Si al momento de ser compilado no genera errores, quiere decir que fue programado correctamente. Se generan archivos .dll y .obj (**Figura 4.20**). Si por alguna razón no compila se debe a que se tiene algún error en el código. Se necesita tener conocimientos de fortran para realizar y revisar los posibles errores de programación.

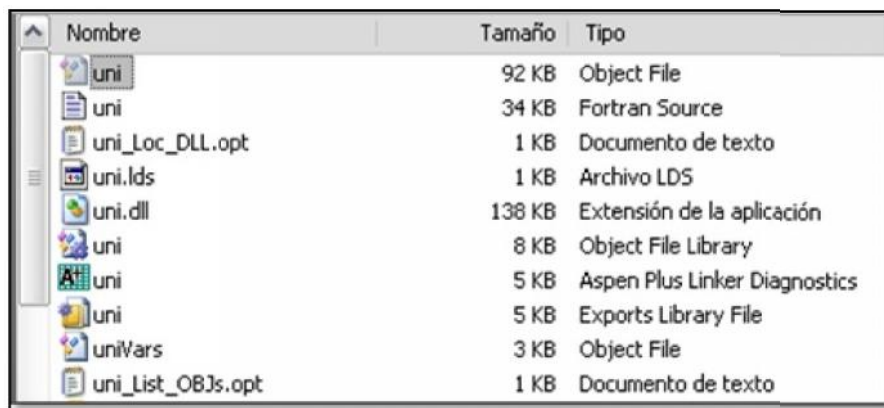


```
Aspen Plus V7.1 Simulation Engine Window
Welcome to the Aspen Plus V7.1 Simulation Engine.
C:\Documents and Settings\All Users\Datos de programa\AspenTech\Aspen Plus V7.1>
cd unidimensional
C:\Documents and Settings\All Users\Datos de programa\AspenTech\Aspen Plus V7.1\
Unidimensional> asplink uni
Linking uni.dll; sending messages to uni.ld
uni.dll created.
C:\Documents and Settings\All Users\Datos de programa\AspenTech\Aspen Plus V7.1\
Unidimensional>
```

Figura 4.20 Generación de archivos .obj y .dll.

Se crean archivos .txt para realizar otros vínculos donde se guardan direcciones de los archivos .dll que fueron creados al compilar el código de fortran. Para mayor información se puede consultar la guía “Getting Started Customizing

Unit Operation Models” de *Aspen Plus*[®]. Los nuevos links creados servirán para las simulaciones que se realicen, estos vínculos se darán de alta en las simulaciones. Todos los archivos creados se deben guardar en una sola carpeta para evitar errores al momento de correr una simulación (**Figura 4.21**)



Nombre	Tamaño	Tipo
uni	92 KB	Object File
uni	34 KB	Fortran Source
uni_Loc_DLL.opt	1 KB	Documento de texto
uni.lds	1 KB	Archivo LDS
uni.dll	138 KB	Extensión de la aplicación
uni	8 KB	Object File Library
uni	5 KB	Aspen Plus Linker Diagnostics
uni	5 KB	Exports Library File
uniVars	3 KB	Object File
uni_List_OBjs.opt	1 KB	Documento de texto

Figura 4.21 Uso del compilador aspcomp.

Ya teniendo los vínculos entre las variables del simulador y los datos de entrada se puede realizar simulaciones con el reactor empacado. Los valores de estas variables dependerán de la cinética y datos de operación que se vayan a emplear.

4.4 Simulación de un caso de estudio de anhídrido ftálico.

Para realizar una simulación primero se debe dar de alta la librería *Catalítico* creada anteriormente. Para dar de alta la librería debe realizar lo siguiente:

- Copiar los archivos de la carpeta de “*Unidimensional AnhFtálico*” a C:\Archivos de programa\AspenTech\Working Folders, o bien en donde se vaya a guardar la simulación.

- Iniciar una simulación en blanco y seleccionar *References* en el menú Library del simulador *Aspen Plus*[®] y localizar el archivo *Catalítico.apm* mediante la opción *Browse* (**Figura 4.22**).

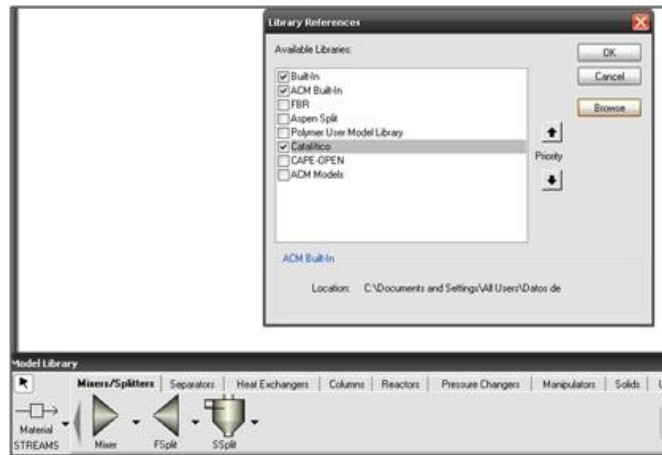


Figura 4.22 Selección de la librería creada.

- Al abrir el archivo *Catalítico.apm*, la biblioteca *Reactor Empacado* debe aparecer activo en la lista de bibliotecas disponibles (**Figura 4.23**)



Figura 4.23 Reactor “1D_AF”

- Aceptar para concluir la incorporación del módulo de usuario.

Con estas acciones queda dada de alta la librería en la simulación y los archivos necesarios para que el modelo de usuario funcione correctamente.

Al definir la simulación es importante poner los componentes definidos en el siguiente orden: (a) Componentes que participan en la cinética, (b) resto de los reactivos y productos (que no están incluidos en las expresiones cinéticas), (c) componentes de las reacciones independientes adicionales, (d) componentes inertes, (e) componentes térmicos y por último (f) los adicionales que pudieran

haber en caso de una simulación con otros equipos. La **Figura 4.24** muestra como los componentes son ordenados de acuerdo a su participación en la simulación.

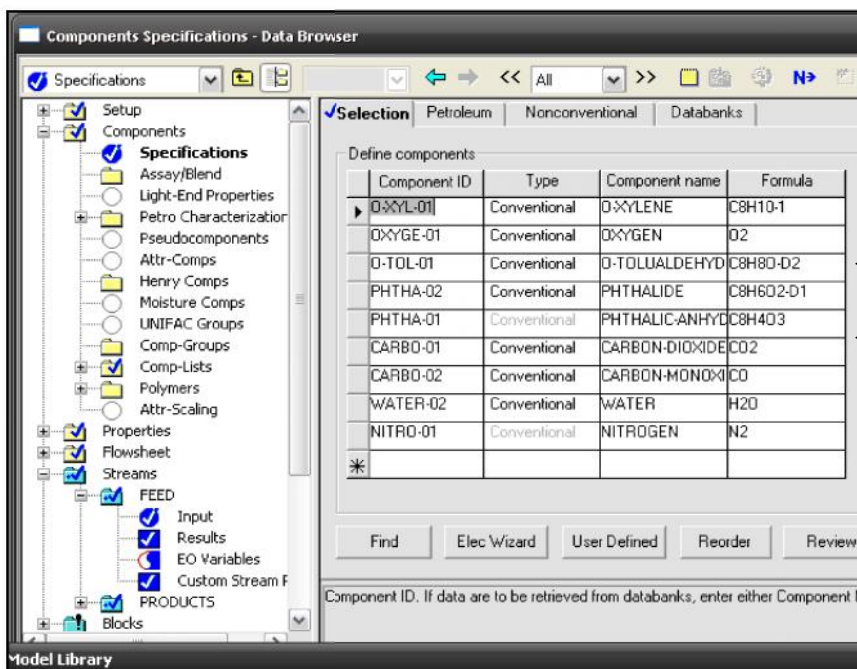
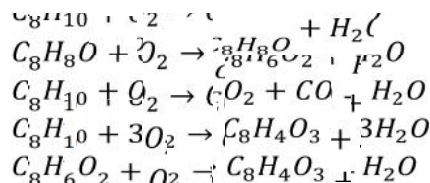


Figura 4.24 Componentes para la simulación de Anhídrido ftálico.

La cinética que se ocupa en este caso de estudio, es la investigada por el investigador Orozco 2010[14]. Se utiliza datos de Calderbank 1974[18] en la que considera que existen 5 pasos de reacción:

$$\begin{aligned}
 r_{p1} &= K_1 \alpha P_{O_2} \\
 r_{p2} &= K_2 \alpha P_{B_5} \\
 r_{p3} &= K_3 \alpha P_{A_5} \\
 r_{p4} &= K_4 \alpha P_{A_5} \\
 r_{p5} &= K_5 \alpha P_{C_5}
 \end{aligned}$$

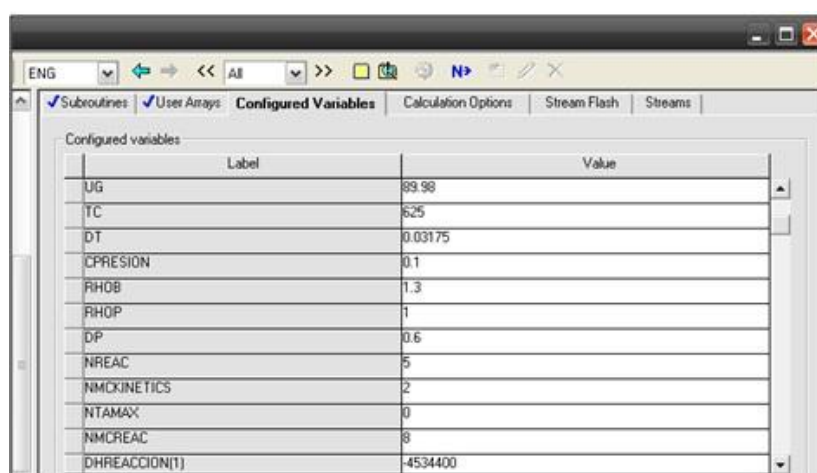


En la **Tabla 4.3** y **4.4** se tabulan los datos cinéticos desarrollados por Anastasov 2003[19], el cual obtiene alguno de estos datos con base en la experimentación en modo reacción del orto-xileno y el aire empleado un catalizador de la compañía Basf. Se tiene información del tamaño de partícula, porosidad, área superficial entre otros.

Tabla 4.3 Datos cinéticos por Calderbank 1974 y Anastasov 2003

Reacción.	Factor pre-exponencial Ko	Energía de activación (J/mol)	Entalpía (-) H (J/mol)
1	2.2797	69417	453440
2	0.3158	46473	411840
3	0.2121	54512	2288000
4	0.7549	52586	1231360
5	1.8988	38519	366080

Valores como Temperatura de la chaqueta, caída de presión, densidad de la partícula y del lecho empacado se le brinda al simulador para llevar a cabo la simulación. (**Figura 4.25**)



The screenshot shows a software window titled 'Configured Variables' with a table of parameters. The table has two columns: 'Label' and 'Value'. The variables listed are UG, TC, DT, CPRESION, RHOB, RHOP, DP, NREAC, NMCINETICS, NTAMAX, NMCREAC, and DHREACCION(1). The values for these variables are 89.98, 625, 0.03175, 0.1, 1.3, 1, 0.6, 5, 2, 0, 8, and -4534400 respectively.

Label	Value
UG	89.98
TC	625
DT	0.03175
CPRESION	0.1
RHOB	1.3
RHOP	1
DP	0.6
NREAC	5
NMCINETICS	2
NTAMAX	0
NMCREAC	8
DHREACCION(1)	-4534400

Figura 4.25 Datos cinéticos proporcionados por el usuario.

Tabla 4.4 Datos brindados al simulador.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
NSTEP	100	NREAC	5
WTOTAL	2000 <i>gr</i>	DHREACCION(1)	-4534400 <i>J/mol</i>
NTAB	10	DHREACCION(2)	-4118400 <i>J/mol</i>
TOL	1x10 ⁻⁵	DHREACCION(3)	-2288000 <i>J/mol</i>
EPS	1x10 ⁻⁵	DHREACCION(4)	-1231360 <i>J/mol</i>
H1	1x10 ⁻⁵	DHREACCION(5)	-366080 <i>J/mol</i>
HMIN	1x10 ⁻⁵	DEEFECTIVA	0.9 <i>cm²/s</i>
UG	89.98 <i>W/m²K</i>	APROXMASA()	.99
DT	0.03175 <i>m</i>	APROXTEMP	1.02
CPRESION	0.1 <i>Bar</i>	ENERGYACT (1)	69417 <i>J/mol</i>
RHOB	1.3 <i>gr/cm³</i>	ENERGYACT (2)	46473 <i>J/mol</i>
RHOP	1 <i>gr/cm³</i>	ENERGYACT (3)	54512 <i>J/mol</i>
DP	0.6 <i>cm</i>	ENERGYACT (4)	52586 <i>J/mol</i>
LREACTOR	3 <i>m</i>	ENERGYACT (5)	38519 <i>J/mol</i>

Algunos de los datos de las condiciones de alimentación como la temperatura y presión son mostrados en la **Tabla 4.5** las unidades que se manejan son del sistema internacional de unidades (SI) al menos que se indique lo contrario. Para este caso de estudio se considera la temperatura de la chaqueta constante.

Tabla 4.5 Datos en entrada

Condiciones de alimentación			
Temperatura	420 K	Ftalida	>0.01%
Presión	0.364 bar	Anh. Ftálico	>0.01%
Flujo total	0.095 mol/sec	Dióxido de carbono	>0.01%
O-xileno	4.5%	Monóxido de carbono	>0.01%
Oxigeno	23.3%	Agua	0.001
O-Tolualdehído	>0.01%	Nitrógeno	71.7%

Se maneja una temperatura de la chaqueta de enfriamiento de 638 K. Una vez proporcionados las condiciones de alimentación del reactor se prosigue a correr la simulación. Si no se generan errores se proporcionara por el simulador en el panel de control, la tabulación de los resultados así como el porcentaje de conversión del O-xileno (**Figura 4.26**)

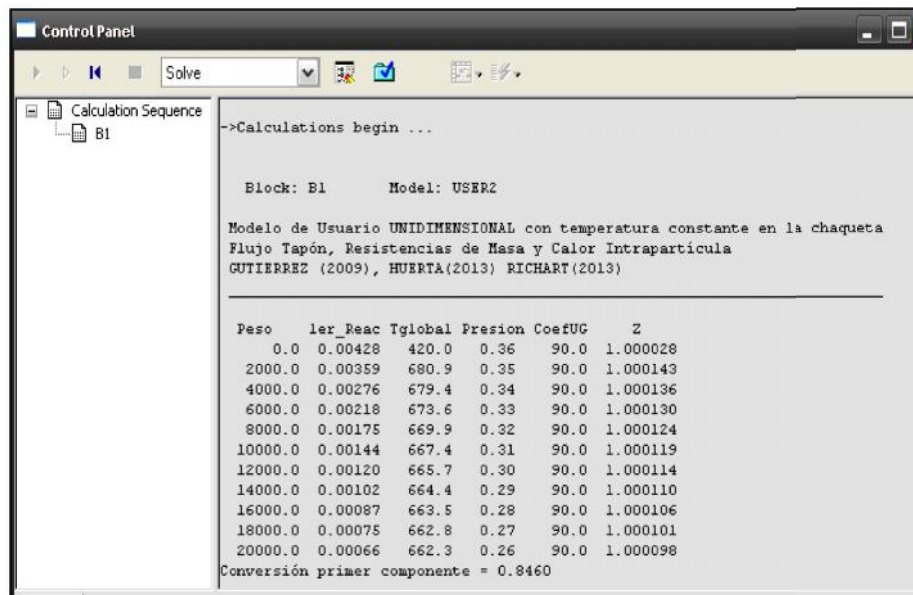
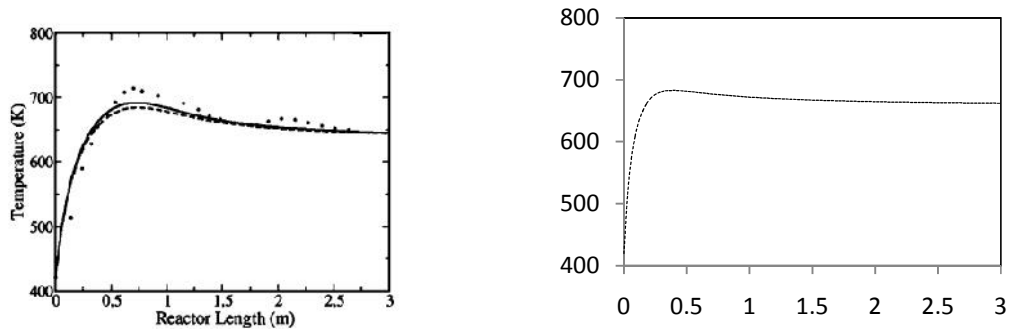


Figura 4.26 Resultados de la simulación con datos Orozco 2010[14]

En la **Figura 4.27** se comparan los resultados brindados por el simulador contra los resultados del artículo de Orozco 2010. Este último realiza una comparación entre los datos experimentales brindados por las pruebas en el laboratorio, como la predicción del punto caliente que se observa alrededor de los 690K.



To 420 K Tc 638 K Predicción del punto caliente en ~690 K Orozco 2010[14] To 420 K Tc 638 K Predicción del punto caliente en ~690 K con Aspen Plus®.

Figura 4.27 Comparación de los resultados.

Se observa una buena predicción del modelo utilizado por *Orozco 2010[14]*. Se recomienda utilizar en alguna futura simulación datos de entrada como flujos y concentraciones de resultados experimentales para poder comparar predicciones. Se observa que en ambos casos la temperatura del punto caliente se encuentra alrededor de los 690K, y 50 cm del reactor catalítico.

Conclusiones y recomendaciones

Existen diferencias en el área superficial del catalizador en las camas del reactor. Por lo cual, se determinó que el diseño era diferente entre cada uno de ellos. Se comprobó que la fase activa del catalizador se encuentra presente en el recubrimiento de los catalizadores y el anillo cerámico es la parte inerte. En los catalizadores usados en el reactor industrial se observó que el V^{+5} del proveedor A estaba reducido en el reactor. Por otra parte, el catalizador usado del proveedor B contaba con V^{+5} en menor proporción en comparación con el catalizador fresco. En el caso de los catalizadores usados en la planta piloto se observó que la fase activa del catalizador se encontraba totalmente reducida a lo largo de las primeras dos camas de reacción (cama 0 y cama 1), mientras que en las últimas camas (cama 2 y cama 3) se encontraba la presencia del V^{+4} , es decir la reducción no fue tan severa como en las primeras camas.

Nuestros resultados presentan una primera aproximación a la caracterización de catalizadores empleados en la producción de anhídrido ftálico; sin embargo, se recomienda analizar las muestras de los catalizadores con la técnica DRX (Difracción de rayos X) para determinar si hubo cambio en la fase cristalina del óxido de titanio (de anatasa a rutilo). De igual manera, es recomendable caracterizar mediante mediciones (UV/VIS) de tamaño de partícula y otras técnicas, para complementar y precisar la causa de la desactivación del catalizador.

Por otro lado, el caso de estudio realizado en Aspen Plus® da como resultados buenas aproximaciones en lo reportado por Orozco (2010). Una de las ventajas de usar Aspen Plus® es que permite hacer uso los modelos para determinar las propiedades de los componentes que intervienen en la reacción. El módulo de ASPEN Plus® resultante de este trabajo permite analizar la influencia

de variables de proceso (como la temperatura de la sal entre otras) en la conversión de o-xileno a anhídrido ftálico, así como ver los perfiles de temperatura a lo largo del reactor y poder localizar el punto caliente. Además, si el usuario cuenta con la cinética del proceso de anhídrido ftálico (determinada experimentalmente) puede obtener resultados más precisos al integrarla en la sección de reacción del código de fortran.

Bibliografía.

1. Dias, C.R., M.F. Portela, and G.C. Bond, *Synthesis of Phthalic Anhydride: Catalysts, Kinetics, and Reaction Modeling*. Catalysis Reviews, 1997. **39**(3): p. 169-207.
2. Wainwright, M.S. and N.R. Foster, *Catalysts, Kinetics and Reactor Design in Phthalic Anhydride Synthesis*. Catalysis Reviews, 1979. **19**(2): p. 211-292.
3. Gimeno, M.P., et al., *Selective oxidation of o-xylene to phthalic anhydride over V2O5/TiO2: Kinetic study in a fluidized bed reactor*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2008. **47**(9–10): p. 1844-1852.
4. Georgieva, A.T., A.I. Anastasov, and V.A. Nikolov, *Deactivation properties of a high-productive vanadia-titania catalyst for oxidation of o-xylene to phthalic anhydride*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2008. **25**(2): p. 351-364.
5. Krajewski, W. and M. Galantowicz, *Effect of catalyst deactivation on the process of oxidation of o-xylene to phthalic anhydride in an industrial multitubular reactor*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, B. Delmon and G.F. Froment, Editors. 1999, Elsevier. p. 447-452.
6. Mars, P. and D.W. van Krevelen, *Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts*. Chemical Engineering Science, 1954. **3**(Supplement 1): p. 41-59.
7. Bond, G.C., *Mechanism of the oxidation of o-xylene to phthalic anhydride*. Journal of Catalysis, 1989. **116**(2): p. 531-539.
8. Imayev, M.G., et al., *The production of phthalic anhydride by the oxidation of the aromatic hydrocarbons of a catalytic gas-oil*. Petroleum Chemistry U.S.S.R., 1962. **1**(4): p. 673-679.
9. Anastasov, A.I., *The behaviour of a low-productive non-pretreated V2O5-TiO2 (anatase) catalyst for oxidation of o-xylene to phthalic anhydride*. Chemical Engineering Journal, 2005. **109**(1-3): p. 57-66.
10. Anastasov, A.I., *Deactivation of an industrial V2O5-TiO2 catalyst for oxidation of o-xylene into phthalic anhydride*. Chemical Engineering and Processing, 2003. **42**(6): p. 449-460.
11. Froment, G.F., *Fixed bed catalytic reactors—Current design status*. Industrial & Engineering Chemistry, 1967. **59**(2): p. 18-27.
12. Skrzypek, J., et al., *Kinetics of the catalytic air oxidation of o-xylene over a commercial V2O5-TiO2 catalyst*. Chemical Engineering Science, 1985. **40**(4): p. 611-620.
13. Calderbank, P.H., *Kinetics and yields in the catalytic oxidation of O-Xylene to phthalic anhydride with V2O5 catalysts*. Advances in Chemistry Services, 1974(13): p. 646-653.
14. Orozco, G.A., et al., *Effect of kinetic models on hot spot temperature prediction for phthalic anhydride production in a multitubular packed bed reactor*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2010. **88**(2): p. 224-231.
15. Anastasov, A.I., *A study of the influence of the operating parameters on the temperature of the hot spot in a fixed bed reactor*. Chemical Engineering Journal, 2002. **86**(3): p. 287-297.
16. Herten, J. and G.F. Froment, *Kinetics and Product Distribution in Oxidation of o-Xylene on a Vanadium Pentoxide Catalyst*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1968. **7**(4): p. 516-526.
17. Vanhove, D. and M. Blanchard, *Catalytic oxidation of o-xylene*. Journal of Catalysis, 1975. **36**(1): p. 6-10.

18. Chandrasekharan, K. and P.H. Calderbank, *Kinetics of the catalytic air-oxidation of o-xylene measured in a tube-wall-catalytic reactor*. Chemical Engineering Science, 1980. **35**(7): p. 1523-1535.
19. Anastasov, A.I., *An investigation of the kinetic parameters of the o-xylene oxidation process carried out in a fixed bed of high-productive vanadia-titania catalyst*. Chemical Engineering Science, 2003. **58**(1): p. 89-98.
20. Yabrov, A.A. and A.A. Ivanov, *Response studies of the mechanism of o-xylene oxidation over a vanadium-titanium oxide catalyst*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1980. **14**(3): p. 347-351.
21. Papageorgiou, J.N., M.C. Abello, and G.F. Froment, *Kinetic modeling of the catalytic oxidation of o-xylene over an industrial V2O5-TiO2 (anatase) catalyst*. Applied Catalysis A, General, 1994. **120**(1): p. 17-43.
22. Hefele, G.K., Otto;Scheidmeir, Walter y Ulrich, Bernhard, *Procedimiento para la obtención de anhídrido del ácido ftálico y de un catalizador de envoltura, que contiene titanio-vanadio-cesio, para el mismo*. Patente ES 2 198 051 T3, 2004.
23. Juusola, J.A., R.F. Mann, and J. Downie, *The kinetics of the vapor-phase oxidation of o-xylene over a vanadium oxide catalyst*. Journal of Catalysis, 1970. **17**(1): p. 106-113.
24. López-Isunza, F. and L.S. Kershenbaum, *The role of reversible changes in catalyst activity in the observed multiple steady stated during partial oxidation dynamics*. Chemical Engineering Science, 1992. **47**(9-11): p. 2817-2822.
25. L. O. Almanza, C.C.B., G. E. Cobaleda, L. J. Hoyos, Z. Pachón , C. A. Vergel and A.A.B. Instituto Colombiano del Petróleo, Santander, *SEGUIMIENTO A LA REACCIÓN ENTRE EL PENTÓXIDO DE VANADIO Y ALGUNAS FASES ACTIVAS MEDIANTE LAS TECNICAS DRX, SEM, FT-IR y TPR*. . REVISTA COLOMBIANA DE FÍSICA, 2002. **34**.
26. Mongkhonsi, T. and L. Kershenbaum, *The effect of deactivation of a V2O5/TiO2 (anatase) industrial catalyst on reactor behaviour during the partial oxidation of o-xylene to phthalic anhydride*. Applied Catalysis A: General, 1998. **170**(1): p. 33-48.
27. Papageorgiou, J.N. and G.F. Froment, *Phthalic anhydride synthesis. Reactor optimization aspects*. Chemical Engineering Science, 1996. **51**(10): p. 2091-2098.
28. Cresswell, D.L. and W.R. Paterson, *Mathematical modelling of the exothermic packed bed reactor: application to o-xylene partial oxidation*. Chemical Engineering Science, 1970. **25**(9): p. 1405-1414.
29. Jara, J.A., A. Garea, and J.A. Irabien, *Simulation of o-xylene oxidation into phthalic anhydride: Rigorous multitubular catalytic reactor modelling and exportation into the process flowsheet*, in *Computer Aided Chemical Engineering*, P. Luis and E. Antonio, Editors. 2005, Elsevier. p. 253-258.
30. Castill -Araiza, C.O. and F. López-Isunza, *Modeling the Partial Oxidation of o-Xylene in an Industrial Packed-Bed Catalytic Reactor: The Role of Hydrodynamics and Catalyst Activity in the Heat Transport*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(15): p. 6845-6853.