



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD INICIAL DE CATALIZADORES DE
HIDRODESULFURACIÓN SELECTIVA DE NAFTAS DE CONVERSIÓN
EN PRUEBAS CON REACTORES DE LECHO FIJO
EN PDVSA-INTEVEP**

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO PRESENTADO ANTE LA ILUSTRE UNIVERSIDAD DE
CARABOBO PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO**

GRACIELA D. QUINTERO POLLY

TUTORES:

Dr. JORGE MARTINIS

PROF. OLGA MARTÍNEZ

BÁRBULA, SEPTIEMBRE DE 2008

CAPÍTULO I

DESCRIPCIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

En esta sección se dará a conocer el problema en estudio, especificándose su propósito, la situación actual y deseada, así como el objetivo general y los específicos del presente trabajo de grado. De igual forma, se presentan las razones que justifican la investigación y las limitaciones de la misma.

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En 1973, a través de un decreto presidencial, se creó la fundación para la Investigación de Hidrocarburos y Petroquímica con el fin de constituir un centro de investigación científica y de apoyo tecnológico para la industria petrolera nacional, instalándose en febrero de 1974 como Invepet. Posteriormente, en 1976 Petróleos de Venezuela S.A (PDVSA) se convierte en su patrocinante y se cambió su denominación a la actualmente conocida: Intevep, Instituto Tecnológico Venezolano de Petróleo (<http://www.pdvsa.com>).

El Intevep es una empresa filial de PDVSA ubicada en Los Teques, estado Miranda, cuya orientación estratégica es generar soluciones tecnológicas integrales, con especial énfasis en las actividades de exploración, producción, refinación e industrialización. De igual manera, es responsabilidad del Intevep, el resguardo del acervo tecnológico de la corporación. También desarrolla tecnologías propias en áreas con oportunidades diferenciales, impulsa la cooperación e integración con el sector técnico-científico e industrial de Venezuela y asegura, al mismo tiempo, la correcta gestión ambiental en las operaciones de PDVSA (<http://www.pdvsa.com>).

Para dar respuesta a sus áreas de esfuerzo se realizan, en cada una, actividades de: investigación estratégica, investigación y desarrollo, ingeniería y asistencia técnica especializada, las cuales están integradas a los negocios de PDVSA en cuanto a transferencia y aplicación de tecnologías que permitan cubrir integralmente, las diferentes fases de los negocios: petrolero y gas.

En el área de investigación y desarrollo de la gerencia de Refinación e Industrialización se han desarrollado, durante los últimos años, innovaciones tecnológicas sobre la *hidrodesulfuración (HDS) de naftas de conversión* provenientes de las unidades de craqueo catalítico fluidizado (FCC) existentes en las refinerías. Actualmente, esta investigación está enfocada en desarrollar un proceso más eficiente, y de competencia en el mercado internacional, que logre realizar una *hidrodesulfuración selectiva (SHDS)* en dichas naftas de conversión.

El término hidrotratamiento (HDT) identifica a un amplio grupo de procesos para estabilizar catalíticamente los productos del petróleo y/o eliminar los elementos inadmisibles (azufre, nitrógeno, oxígeno, metales) en las materias primas o en los productos, haciéndolos reaccionar con hidrógeno (James y Glenn, 1980). En la industria del petróleo, éste se define de acuerdo a su finalidad, bien sea para preparar cargas a otros procesos y/o mejorar la calidad de los productos terminados, o para convertir fracciones del crudo a otras de menor punto de ebullición. Es importante resaltar que además de las principales impurezas contenidas en el crudo, en los procesos de craqueo catalítico fluidizado utilizados en las refinerías se genera cierta cantidad de compuestos insaturados como olefinas, diolefinas y componentes acetilénicos.

Los principales componentes azufrados que contienen las naftas de conversión provenientes del FCC son: mercaptanos, sulfuros, tiofenos, alquiltiofenos y benzotiofenos. En la hidrodesulfuración de dichas naftas, se trata de eliminar al máximo posible el contenido de azufre presente en las mismas mediante un proceso de hidrotratamiento convencional, donde es el catalizador quien ejerce esta función.

La SHDS de naftas consiste en realizar una HDS evitando hidrogenar las olefinas presentes en este tipo de corrientes de alto contenido olefínico, 20-40 % en peso (Brunet y col, 2004), ya que la saturación de las mismas trae como consecuencia la disminución del número de octanos en la gasolina. Por esta razón, es de gran importancia la investigación y el desarrollo en dicho proceso, ya que es un reto tratar las naftas provenientes del FCC para reducir el contenido de azufre al establecido por regulaciones ambientales sin afectar el octanaje inicial, cumpliendo con las especificaciones requeridas en el producto final.

Por otro lado, se conoce que la calidad del aire está directamente relacionada con la calidad de los combustibles que utiliza el hombre; es por esto que los entes reguladores del medio ambiente utilizan como estrategia establecer unos estándares internacionales en cuanto a las concentraciones de óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) y emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC) en los mismos.

En cualquier proceso de combustión donde los hidrocarburos utilizados contengan azufre, éstos se transforman casi en su totalidad en óxidos (SO₂ y SO₃). Por esta razón, el contenido de azufre en las gasolinas es considerado como uno de los mayores contribuidores de las emisiones contaminantes provenientes de la combustión de vehículos automotores. Además, al disminuir el contenido de dicho componente en la gasolina, se mejora a su vez la eficiencia de los convertidores catalíticos hacia el control de emisiones de hidrocarburos.

A partir de 1990, en base a la legislación americana impuesta por el “Clean Air Act Amendments” (CAA), se han establecido ciertas reducciones en el nivel de emisiones de azufre, olefinas y aromáticos de las gasolinas, así como en el valor de algunas de sus propiedades (RVP, T90) para contribuir así con las regulaciones medioambientales (Hurtado, 2002). Es por ello, que se establece la necesidad de tratar las fracciones de petróleo antes de su uso como combustibles.

A saber, el craqueo catalítico es uno de los procesos más importantes de la refinería y más ampliamente utilizado para la conversión de crudos pesados en productos más livianos y de mayor valor comercial como olefinas, isobutano, naftas de alto octanaje, destilados medios, entre otros (James y Glenn, 1980). Aproximadamente, del 100% del gasóleo de vacío alimentado a una unidad de FCC, entre el 40 y el 60 % es convertido en naftas para producir gasolinas. En muchas refinerías, aproximadamente el 80% del contenido de azufre total de la gasolina es aportado por la nafta proveniente del FCC y ésta, a su vez, constituye cerca del 40% en volumen de la cantidad total de azufre en la mezcla (Brunet y col, 2004).

En respuesta a esta problemática, PDVSA-Intevep en conjunto con la compañía UOP (Universal Oil Products) desarrollaron un proceso de SHDS denominado *Selectfining*. Sin embargo, pese a que se cumple con esta premisa, se visualizan

mejoras potenciales en el desempeño del catalizador hacia la no saturación de las olefinas presentes en este tipo de naftas de conversión, y de esta manera solventar la necesidad de disminuir cada vez más el contenido de azufre (<10ppm para el 2009 (Brunet y col, 2004)).

Este objetivo se ve afectado por un fenómeno denominado *recombinación*, donde el sulfuro de hidrógeno (H_2S) presente durante el proceso reacciona con las olefinas de la carga para formar nuevamente mercaptanos y, de acuerdo con la profundidad de la HDS llevada a cabo, éste puede incurrir en dos consecuencias: a) Los mercaptanos formados por dicho fenómeno son desulfurados en el proceso, formándose parafinas y perdiéndose aún más el octanaje ó b) Si no se desulfuran, estos mercaptanos incrementan la cantidad de azufre del producto, resultando una extraña variación en la tasa de conversión de las reacciones de HDS. Por esto, resultaba de gran interés incluir el fenómeno de la recombinación en los modelos cinéticos a formular en la investigación, ya que éste influye directamente en la certeza de las predicciones respecto a la conversión de las olefinas.

Teniendo en cuenta esta situación, se planteó la estrategia de realizar, en una planta de microreactividad, una serie de pruebas estandarizadas de actividad (SAT) con la finalidad de realizar comparaciones entre distintos catalizadores sintetizados en el laboratorio. Cabe resaltar que dichas pruebas estandarizadas se enfocarán en medir la actividad catalítica inicial de catalizadores de SHDS, con el fin de realizar análisis comparativos de reactividad y selectividad sólo al momento de la carga del mismo y, no tendría relevancia alguna realizar un estudio a través del tiempo ya que no se requiere medir la velocidad de desactivación del mismo. Es por ello que PDVSA-Intevep requería de un trabajo de investigación que lograra diseñar, construir y poner a punto dicha planta de microreactividad empleando el catalizador comercial de la tecnología Selectfining para encontrar el modelo cinético que describiese la química del proceso, independientemente del catalizador empleado.

1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

La gerencia de Refinación e Industrialización (RIG) de PDVSA-Intevep, dirige actualmente sus esfuerzos en el desarrollo de una mejora potencial en la tecnología de hidrodesulfuración selectiva de las naftas de FCC. Por lo tanto, tomando en cuenta lo anteriormente expuesto en la descripción detallada del problema, se planteó la posibilidad de desarrollar un análisis cinético de dicho proceso mediante la formulación de un modelo matemático que se ajustara a la realidad.

Para determinar este modelo matemático se requirió de: la cinética del proceso y del desarrollo experimental requerido para validarlo y ajustar los parámetros cinéticos. Al desarrollar la cinética del proceso se pretendió evaluar las diversas reacciones que involucran la hidroconversión de naftas de FCC como lo son: la desulfuración e hidrogenación y la recombinación de olefinas. Posteriormente, fue requisito indispensable para ajustar los parámetros cinéticos la regresión numérica a partir de la data experimental.

Este modelo cinético ajustado, servirá como herramienta para evaluar diversos catalizadores de hidroconversión de naftas de alto contenido olefínico en miras a la optimización del proceso Selectfining, como un aporte más en innovación tecnológica de parte de la empresa.

1.2.1 Situación actual

Desde hace varias décadas, una gran cantidad de investigadores se encuentran enfocados en optimizar el proceso de hidrodesulfuración de naftas de conversión, debido a su gran importancia en la refinación del crudo. Estos estudios se han enfocado en describir detalladamente el modelo estructural de los sitios activos responsables de dicho proceso catalítico, así como la descripción de los mecanismos de reacción; pero a pesar del esfuerzo realizado, no se ha llegado a concretar con certeza dicho objetivo.

Desde los años noventa, se ha incluido en dichas investigaciones la recombinación de las olefinas y la inhibición de la actividad catalítica ocasionada

por el H_2S , ya que estos fenómenos afectan la estructura de los sitios activos del catalizador y el grado de conversión deseado, respectivamente. De igual forma, sólo se han propuesto resultados y se ha recomendado continuar las investigaciones al respecto.

Por otra parte, se dispone de una tecnología de hidrodesulfuración selectiva de naftas de conversión que hasta ahora sólo logra obtener aproximadamente un 93% de desulfuración sin obtener una pérdida tan significativa de octanaje. Dicho valor se requiere incrementar cada vez más debido a que las regulaciones ambientales estiman una concentración de azufre en las gasolinas menor a 10 ppm para el año 2009 (Brunet y col, 2004).

1.2.2 Situación deseada

PDVSA-Intevep, en miras a incrementar al máximo posible el porcentaje de desulfuración de naftas de conversión sin sacrificar el octanaje inicial, requería de un proceso de investigación para la formulación de un modelo matemático que describiese la cinética del proceso de SHDS de este tipo de naftas de alto contenido olefínico provenientes del craqueo catalítico fluidizado. En su desarrollo, era necesario hacer énfasis en la hidrogenación de olefinas presentes en la carga ya que son estas reacciones quienes ocasionan la indeseable pérdida de octanaje en el producto terminado. Opcionalmente, se planteó la posibilidad de tomar en cuenta el fenómeno de recombinación y de inhibición por el H_2S , además de la desulfuración de los componentes azufrados.

Para ello, era necesario diseñar y construir una planta de microreactividad para realizar un estudio de actividad catalítica inicial en SHDS. Posteriormente, se determinarían las condiciones operacionales que ofrecieran el mayor rendimiento del proceso con un catalizador comercial, para finalmente realizar el ajuste necesario de los parámetros cinéticos mediante regresión de la data experimental.

1.3 JUSTIFICACIÓN

Aproximadamente un 40% de la gasolina está conformado por las naftas provenientes de la unidad de FCC, además, el producto de esta unidad contiene entre un 85-95% del contenido de azufre total presente en el mezclado. Por lo tanto, resulta de gran interés realizar un hidrotratamiento óptimo a dichos productos de conversión, ya que de esta manera se obtiene la tan deseada disminución en el contenido de azufre total de las gasolinas, por lo cual, esta investigación tiene gran relevancia a nivel social y ambiental.

En cuanto a la conveniencia, este proyecto de investigación aportará una solución para facilitar la optimización del proceso de hidrosulfuración selectiva de estas naftas de alto contenido olefínico. Es necesario enfocarse en la selectividad, debido a que en los hidrotratamientos convencionales también ocurre la saturación de las olefinas presentes y esto trae como consecuencia la disminución del número de octanos, lo cual generaría mayores gastos en su posterior reformación.

Desde el punto de vista teórico, en miras a seguir la tendencia actual en la búsqueda de los modelos estructurales de los catalizadores típicos de este tipo de reacciones, se pretende realizar pruebas estandarizadas para realizar la comparación del desempeño de los mismos en lo que respecta a SHDS. Por lo tanto, fue un requerimiento justificado para la empresa la realización de este trabajo de investigación, a través del cual se lograra obtener un modelo cinético representativo del proceso real; tomando en cuenta los factores actualmente en discusión respecto a la SHDS, así como poner a punto la unidad experimental requerida para tal fin, ya que servirá como apoyo para uno de sus proyectos de investigación y desarrollo en la gerencia de Refinación e Industrialización.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo general

Evaluar la actividad inicial de catalizadores de hidrosulfuración selectiva de naftas de conversión en pruebas con reactores de lecho fijo.

1.4.2 Objetivos específicos

1. Definir el estado inicial de la planta de microreactividad a utilizar en las pruebas estandarizadas de actividad (SAT) con la finalidad de construir la unidad experimental a utilizar en la investigación.
2. Preparar la carga a utilizar en las pruebas estandarizadas de actividad inicial, con la finalidad de establecer las condiciones de operación de la planta.
3. Caracterizar la carga mediante mediciones de azufre total y especiación de hidrocarburos, con el fin de conocer detalladamente sus componentes y propiedades.
4. Formular el modelo matemático de HDS para la carga sintética, con la finalidad de describir la cinética del proceso de SHDS de este tipo de naftas de alto contenido olefínico.
5. Realizar las pruebas experimentales necesarias para poner a punto la planta SAT con un catalizador comercial con el fin de evaluar la actividad inicial del mismo en la hidrosulfuración selectiva de la carga sintética seleccionada.
6. Realizar el ajuste de los parámetros cinéticos necesario para la validación del modelo matemático obtenido.

1.5 LIMITACIONES

En el presente trabajo de investigación se pueden encontrar algunas condiciones que retrasen la correcta y satisfactoria realización del mismo. Tal es el caso del tiempo establecido para su culminación, el cual se puede prolongar debido a la no disponibilidad de algunas piezas necesarias para la caracterización mediante el análisis cromatográfico requerido. Los cromatógrafos a utilizar en la planta requerían de un juego de válvulas y de una columna especial discriminadora de olefinas (GC- Al_2O_3) los cuales fueron comprados a un distribuidor en el exterior, por lo que se puede tomar un tiempo considerable para su entrega e instalación.

Asimismo, debe tenerse en cuenta las dificultades que ocasiona el llevar a cabo análisis a nivel experimental, como lo son las posibles repeticiones de pruebas y posibles ajustes de condiciones de operación del proceso, lo cual retrasaría también el tiempo de culminación del presente estudio.

AGRADECIMIENTOS

En este punto de mi vida me corresponde dar GRACIAS, muchísimas gracias, a todas aquellas personas que directa o indirectamente influyeron en este camino y en el desarrollo de mi carrera, a todos aquellos quienes pusieron su granito de arena que hoy se ve convertido en el logro de una de mis principales metas.

A mi mami, a quien le debo absolutamente todo lo que hoy soy y sin la cual este esfuerzo no hubiese llegado a término. A quien me vio luchar a lo largo de la carrera y en esos momentos de debilidad me brindó una luz en el camino con su apoyo, comprensión y cariño. Gracias por estar siempre allí.

A mis hermanas, de quien me aleje muchas veces y aún así nunca dejaron de estar allí. Gaby gracias por ayudarme siempre que podías hacerlo.

A Gabriel, por ser mi bastón en los momentos en que casi no podía seguir el camino, por estar conmigo en mis problemas de salud, por ser tan comprensivo. Gracias por tu apoyo incondicional, por ser tan especial y por estar en mi vida.

A mi abuela, a la tía Chiqui, mi tío-papá Cheo y mi tía Judith, gracias por su apoyo, por los buenos deseos y buenas energías que me brindaron durante estos años. Gracias tíos, por sacarme de apuros siempre que los necesité.

A mis compañeros de estudio, profesores y amigos de la Universidad de Carabobo por compartir conmigo esos momentos sin los cuales el estudiar Ingeniería Química no hubiese sido lo que fue para mí.

A mi profe Olga Trini por ser tan incondicional y bella conmigo, por su apoyo y por todos los favores que espero poder retribuirle.

A Jorge Martinis y Damarys Zambrano, por explicarme esos 'fumes' que ahora me apasionan. Gracias por su disposición y paciencia, por enseñarme tantas cosas

nuevas. Jorge, gracias por darme la confianza al momento de realizar este trabajo de investigación.

A José Castro y Rosa por orientarme desde el inicio hasta el fin de mi estadía en la empresa, por apoyarme cuando la planta “se volvía loca”. José, gracias por apoyarme con tu mente ingenieril y rosa por ayudarme a poner a punto un equipo ‘casi muerto’.

A Ginette, por entrenarme en el equipo con el detector de quimioluminiscencia, gracias por todo el apoyo y por brindarme tu amistad. A las personas que conforman el equipo de RIRF, Jorge, Jose, Evelyn, Douglas, Andreina, Alfredo, Héctor, Roberto, Freddy, Rosa, Florcita, Ytalo, Yleyna, Adalys, Mariana, Estrellita, Juan Carlos, Mariuska, Juan, Melecio....Gracias por ser como esa familia con quien conviví por un año y por el apoyo que me dieron siempre que estuve en apuros. Igualmente, a Carmencita y Jhon por estar siempre que los necesité y a los chicos del equipo de análisis de compuestos azufrados en naftas y gasolinas, de química analítica, quienes me dieron su asesoría siempre que los buscaba.

Y no podía dejar de dar Gracias a mi angelito personal que me cuida y me alumbró siempre el camino, este triunfo es por los dos!

Mami lo lograste, esto es para ti.....te amo!

RESUMEN

Inicialmente, se plantea la formulación detallada del problema estudiado en esta investigación para la evaluación de la actividad inicial del catalizador S200 en la hidrodesulfuración selectiva de una carga sintética que simula una nafta de conversión y se realiza una revisión bibliográfica completa que ayuda a la mejor comprensión del tema.

La investigación llevada a cabo en el presente trabajo de grado se enfoca en cumplir con un requerimiento de la empresa PDVSA-Intevep para poner a punto una unidad experimental con un catalizador comercial que permita realizar posteriormente pruebas estandarizadas de actividad (SAT), con la finalidad de comparar catalizadores desarrollados en miras a mejorar la selectividad de los procesos de hidrodesulfuración de naftas de alto contenido olefínico en base a las nuevas regulaciones medioambientales mientras se preserve el número de octanos de la mezcla. Además, se realiza en conjunto la investigación de la cinética que rige el proceso con la finalidad de formular un modelo matemático microcinético que describa detalladamente los mecanismos de este tipo de reacciones.

Una vez diseñada y construida la planta, se establece el procedimiento para la puesta a punto de la unidad experimental en conjunto con los equipos de análisis en línea, llevando a cabo una serie de experimentos con el fin de verificar el correcto funcionamiento de la planta SAT; donde se obtuvieron las tendencias esperadas siendo la variable respuesta la conversión y las variable a monitorear la temperatura y la velocidad espacial.

ÍNDICE DE CONTENIDO

Introducción.....	1
Capítulo I. Descripción de la investigación.....	3
1.1 Planteamiento del problema.....	3
1.2 Formulación del problema	7
1.2.1 Situación actual.....	7
1.2.2 Situación deseada.....	8
1.3 Justificación.....	9
1.4 Objetivos.....	10
1.4.1 Objetivo general.....	10
1.4.2 Objetivos específicos.....	10
1.5 Limitaciones.....	11
Capítulo II. Revisión bibliográfica.....	12
2.1 Antecedentes de la investigación.....	12
2.2 Bases teóricas.....	15
2.2.1 Principios básicos del proceso de hidrotratamiento.....	15
2.2.2 Reacciones de hidrosulfuración.....	22
2.2.3 Catalizadores de HDS.....	24
2.2.4 Reacciones heterogéneas catalíticas.....	31
2.2.5 Tecnologías de SHDS.....	38
Capítulo III. Marco metodológico.....	42
3.1 Definición del estado inicial de la planta de microreactividad utilizada en las pruebas estandarizadas de actividad (SAT).....	43
3.1.1 Elaboración de un diagrama de flujo básico, representativo del proceso.....	43
3.1.2 Establecimiento del estado físico inicial de la planta.....	44
3.1.2.1 Identificación de materiales y equipos utilizados en la construcción de la unidad experimental.....	45
3.1.2.2 Establecimiento del flujo de carga y volumen de catalizador utilizado.....	55

3.1.2.3 Elaboración de un diagrama de proceso representativo de la planta SAT.....	58
3.2 Establecimiento de las condiciones de operación de la unidad experimental.....	60
3.2.1 Establecimiento de la carga utilizada.....	60
3.2.2 Preparación de la carga utilizada en las pruebas estandarizadas de actividad.....	62
3.2.3 Puesta a punto de los equipos de análisis instrumental. <i>Análisis cualitativo</i>	63
3.2.4 Establecimiento de las condiciones operacionales de la planta.....	70
3.3 Puesta a punto de la unidad experimental	75
3.3.1 Calibración de las electroválvulas de gases.....	76
3.3.2 Verificación del calentamiento de las mantas.....	83
3.3.3 Estandarización de los análisis cromatográficos.....	83
3.4 Formulación del modelo matemático de SHDS para la carga modelo seleccionada en la unidad experimental construida.....	88
3.5 Ejecución de las pruebas experimentales necesarias para evaluar la actividad de SHDS en la planta SAT con el catalizador comercial de la tecnología Selectfining.....	88
3.5.1 Activación del lecho catalítico.....	89
3.5.2 Procedimiento de inducción del catalizador.....	91
3.5.3 Realización de los experimentos.....	97
3.6 Validación del modelo matemático obtenido.....	97
Capítulo IV. Resultados experimentales.....	98
4.1 Hidrodesulfuración.....	98
4.2 Hidrogenación de olefinas.....	108
4.3 Selectividad del catalizador.....	118
Capítulo V. Desarrollo del modelo cinético.....	121
5.1 Mecanismos de reacción en el lecho SHDS de la planta SAT.....	121
5.1.1 Formación de los sitios hidrogenantes.....	121
5.1.2 Interconversión de sitios: <i>efecto del H₂S</i>	122

5.1.3	Conversión de olefinas.....	123
5.1.4	Hidrodeshulfuración.....	126
5.2	Reacciones detalladas para las moléculas de la carga.....	129
5.2.1	Olefinas.....	130
5.2.2	Isómeros de las olefinas.....	132
5.2.3	Benzotiofeno.....	135
5.2.4	3-metil tiofeno.....	136
5.3	Esquema de reacción preliminar.....	138
5.4	Modelación microcinética y detección de parámetros de ajuste.....	139
5.5	Simplificación del modelo y del número de parámetros.....	146
5.6	Métodos de resolución del modelo cinético.....	151
5.6.1	Método de equilibrios parciales.....	151
5.6.2	Método QSSA.....	153
5.7	Procedimiento de estimación y ajuste de los parámetros cinéticos.....	156
5.7.1	Estimación inicial del valor de los parámetros.....	156
5.7.2	Procedimiento de ajuste de los parámetros cinéticos.....	159
Capítulo VI. Ajuste de parámetros cinéticos.....		161
Conclusiones.....		172
Recomendaciones.....		174
Apéndice A.....		175
A.1.	Condiciones seleccionadas para el método en el equipo GC-5890 para operar con la planta SAT.....	175
A.2.	Manual de operación de la planta SAT.....	181
Referencias bibliográficas.....		196
Referencias on line.....		198

INTRODUCCIÓN

A partir de 1990, en base a la legislación americana impuesta por el “Clean Air Act Amendments” (CAA), se han establecido ciertas reducciones en el nivel de emisiones de azufre, olefinas y aromáticos de las gasolinas, así como en el valor de algunas de sus propiedades (RVP, T90) para contribuir así con las regulaciones medioambientales. Es por ello, que se establece la necesidad de tratar las fracciones de petróleo antes de su uso como combustibles.

Además, en cualquier proceso de combustión donde los hidrocarburos utilizados contengan azufre, éstos se transforman casi en su totalidad en óxidos (SO_2 y SO_3). Por esta razón, el contenido de azufre en las gasolinas es considerado como uno de los mayores contribuidores de las emisiones contaminantes provenientes de la combustión de vehículos automotores. En base a esto, los entes reguladores del medio ambiente utilizan como estrategia establecer unos estándares internacionales en cuanto a las concentraciones de óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) y emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC) en los mismos.

Por otro lado, aproximadamente del 100 % del gasóleo de vacío alimentado a una unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCC), entre el 40 y el 60 % es convertido en naftas para producir gasolinas. Además, aproximadamente el 80 % del contenido de azufre total de la gasolina es aportado por la nafta proveniente del FCC y ésta, a su vez, constituye cerca del 40 % en volumen de la cantidad total de azufre en la mezcla. Dichas naftas de conversión contienen un elevado contenido olefínico (entre el 20 y el 40 % en peso).

La hidrodesulfuración selectiva (SHDS) de naftas de conversión consiste en realizar un hidrotratamiento (HDT) para eliminar al máximo posible el azufre contenido en las mismas, evitando hidrogenar las olefinas presentes en este tipo de naftas de alto contenido olefínico, ya que la saturación de las olefinas trae como consecuencia la disminución del número de octanos en la gasolina. Por esta razón, es de gran importancia la investigación y el desarrollo en dicho proceso, ya que es un reto tratar las naftas provenientes del FCC para reducir el contenido de azufre al establecido por las regulaciones ambientales sin afectar el octanaje inicial y cumpliendo con las

especificaciones requeridas en el producto final. Este objetivo se ve afectado por un fenómeno denominado *recombinación*, donde el sulfuro de hidrógeno (H_2S) presente en el proceso reacciona con las olefinas de la carga para formar nuevamente mercaptanos.

En respuesta a esta problemática, PDVSA-Intevep en conjunto con la compañía UOP (Universal Oil Products) desarrollaron un proceso de SHDS denominado *Selectfining*. Sin embargo, pese a que se cumple con lo mencionado anteriormente, se visualizan mejoras potenciales en el desempeño del catalizador hacia la no saturación de las olefinas presentes en este tipo de naftas de conversión, para solventar la necesidad de disminuir cada vez más el contenido de azufre (<10ppm para el 2009 (Brunet y col, 2004)). Teniendo en cuenta esta situación, se planteó la estrategia de realizar, en una planta de microreactividad, una serie de pruebas estandarizadas de actividad (SAT) con la finalidad de realizar comparaciones entre distintos catalizadores sintetizados en el laboratorio.

Es por ello, que el principal aporte del presente trabajo de investigación es construir y poner a punto la unidad experimental que el Intevep utilizará para comparar los catalizadores de SHDS desarrollados en el mismo. Por otro lado, se realizó un estudio microcinético detallado con la finalidad de describir la cinética del proceso para una carga sintética seleccionada, que simulase una nafta de conversión proveniente del FCC.

Inicialmente, en el capítulo I se describe la investigación realizada considerando el problema en estudio y los objetivos planteados durante el mismo. Posteriormente, en el capítulo II se muestran las bases teóricas necesarias para la mejor comprensión del tema; en el tercer capítulo se explica detalladamente el procedimiento experimental llevado a cabo para dar cumplimiento a los objetivos requeridos y luego, en el capítulo IV, se muestran y explican los resultados experimentales obtenidos en la puesta a punto de la planta SAT con el catalizador comercial S200. Posteriormente, en un quinto capítulo se describe el procedimiento llevado a cabo tanto para la formulación del modelo matemático de SHDS como para el ajuste de los parámetros cinéticos. Finalmente, en el capítulo VI se describe el ajuste de los parámetros realizado en base a la data experimental.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.....	17
Diagrama de bloques del proceso de HDT convencional	
Figura 2.2.....	19
Efecto de la temperatura sobre la velocidad de varias reacciones de HDT	
Figura 2.3.....	20
Influencia de la velocidad espacial sobre el porcentaje de desulfuración para varias temperaturas	
Figura 2.4.....	23
Modelos de reacción propuestos para la HDS del tiofeno	
Figura 2.5.....	31
Mecanismo de adsorción perpendicular propuesto por Schuit en 1969 para la HDS del tiofeno	
Figura 3.1.....	44
Diagrama de flujo básico representativo del proceso	
Figura 3.2.....	57
Esquema del procedimiento de carga del reactor de SHDS en la planta SAT	
Figura 3.3.....	59
Diagrama de instrumentación y tuberías representativo de la planta SAT	
Figura 3.4.....	65
Rampas de calentamiento establecidas durante la optimización de la separación de los compuestos en el análisis cualitativo	
Figura 3.5	66
Variación de la resolución de los picos con las rampas de temperatura, durante el análisis cualitativo de la carga sintética inyectada de forma manual	
Figura 3.6.....	67
Variación de la resolución de los picos con la presión del inyector durante análisis cualitativo de la carga sintética inyectada de forma manual	
Figura 3.7.....	69

Análisis del factor de respuesta del equipo de quimioluminiscencia en inyecciones de muestras patrón de 1000 wppm de forma manual	
Figura 3.8.....	72
Diseño experimental realizado en la planta SAT	
Figura 3.9.....	74
Curva de descripción del punto de rocío de la mezcla alimentada al sistema en la unidad experimental	
Figura 3.10.....	81
Curva de la calibración de la electroválvula de hidrógeno para un $\Delta P=100$ psig	
Figura 3.11.....	82
Curva de la calibración de la electroválvula de nitrógeno para un $\Delta P=100$ psig	
Figura 3.12.....	87
Cromatogramas obtenidos en mediciones con la técnica de quimioluminiscencia en inyecciones en línea realizadas durante un blanco	
Figura 3.13.....	90
Descomposición catalítica de agentes presulfurantes CATA-HDS-COBALTO-MOLIBDENO	
Figura 3.14.....	92
Comportamiento del catalizador S200 respecto a la hidrogenación de olefinas durante el tiempo de inducción	
Figura 3.15.....	95
Comportamiento del catalizador S200 respecto a la hidrogenación de olefinas durante la inducción	
Figura 3.16.....	96
Comportamiento del S200 respecto a la concentración de azufre en el producto durante la inducción	
Figura 4.1.....	99
Gráfica de hidrodesulfuración en la planta SAT a una velocidad espacial de $13,5 \text{ h}^{-1}$	
Figura 4.2.....	100
Gráfica de hidrodesulfuración en la planta SAT a una velocidad espacial de $4,5 \text{ h}^{-1}$	

Figura 4.3.....	101
Gráfica de hidrodesulfuración en la planta SAT a una temperatura de 265°C	
Figura 4.4.....	102
Gráfica de hidrodesulfuración en la planta SAT a una temperatura de 280°C	
Figura 4.5.....	104
Gráfica de hidrodesulfuración total en la planta SAT a distintas velocidades espaciales; LHSV=[h ⁻¹]	
Figura 4.6.....	105
Gráfica de hidrodesulfuración total en la planta SAT a distintas temperaturas	
Figura 4.7.....	109
Gráfica de hidrogenación de olefinas en la planta SAT a una temperatura de 265°C	
Figura 4.8.....	110
Gráfica de hidrogenación de olefinas en la planta SAT a una temperatura de 280°C	
Figura 4.9.....	111
Gráfica de hidrogenación de olefinas en la planta SAT a una velocidad espacial de 13,5h ⁻¹	
Figura 4.10.....	112
Gráfica de hidrogenación de olefinas en la planta SAT a una velocidad espacial de 4,5 h ⁻¹	
Figura 4.11.....	116
Gráfica de hidrogenación total de olefinas en la planta SAT a distintas temperaturas	
Figura 4.12.....	117
Gráfica de hidrogenación total de olefinas en la planta SAT a distintas velocidades espaciales; LHSV=[h ⁻¹]	
Figura 4.13.....	119
Gráfico de selectividad del catalizador S200 en la planta SAT	
Figura 6.1.....	162
Gráfico de Arrhenius para la reacción de hidrogenación de la olefina iC ₅ en la planta SAT	

Figura 6.2.....	163
Gráfico de Arrhenius para la reacción de hidrogenación de la olefina $iC_6^=$ en la planta SAT	
Figura 6.3.....	164
Gráfico de Arrhenius para la reacción de hidrogenación de la olefina $cC_6^=$ en la planta SAT	
Figura 6.4.....	165
Gráfico de Arrhenius para la reacción de hidrogenación de la olefina $iC_8^=$ en la planta SAT	
Figura 6.5.....	166
Gráfico de Arrhenius para la reacción de hidrogenación de la olefina $nC_8^=$ en la planta SAT	
Figura 6.6.....	169
Gráfico de Arrhenius para la reacción de hidrogenación total de olefinas en la planta SAT	
Figura 6.7.....	170
Gráfico de Arrhenius para la reacción de hidrosulfuración total en la planta SAT	
Figura C.1.....	176
Valores establecidos en la programación de presión del inyector del GC-5890	
Figura C.2.....	177
Valores establecidos en la programación de temperaturas del GC-5890	
Figura C.3.	178
Selección del detector a utilizar en el GC-5890 durante pruebas SAT	
Figura C.4.	178
Direccionamiento de la señal de salida del detector seleccionado sin compensación de datos	
Figura C.5.	179
Establecimiento de los tiempos de activación de las válvulas del sistema de inyección para inyecciones en línea	
Figura C.6.	179
Establecimiento de la fuente de inyección a la columna Al_2O_3 para inyecciones en línea	

Figura C.7.	180
Establecimiento de los tiempos de activación de las válvulas del sistema de inyección para inyecciones manuales	
Figura C.8.	180
Establecimiento de la fuente de inyección a la columna Al_2O_3 para inyecciones manuales	

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 2.1.....	28
Modelos estructurales propuestos para catalizadores tipo $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ en la HDS	
TABLA 3.1.....	51
Descripción detallada de los equipos seleccionados para el sistema de bombeo de la unidad experimental	
TABLA 3.2.....	52
Descripción detallada de los equipos seleccionados para el sistema de control de la unidad experimental	
TABLA 3.3.....	53
Descripción detallada de los indicadores de presión seleccionados para la unidad experimental	
TABLA 3.4.....	53
Descripción detallada de los materiales seleccionados para el sistema de calentamiento de la unidad experimental	
TABLA 3.5.....	54
Descripción detallada de los equipos seleccionados para el sistema de análisis instrumental de la unidad experimental	
TABLA 3.6.....	55
Descripción detallada de diversos equipos seleccionados para la construcción de la unidad experimental	
TABLA 3.7.....	61
Descripción detallada de los hidrocarburos de la carga utilizada en la unidad experimental	
TABLA 3.8.....	61
Descripción detallada de los componentes azufrados y nitrogenados de la carga utilizada en la unidad experimental	
TABLA 3.9.....	62
Composiciones másicas de contaminantes requeridas para la preparación de la carga modelo	

TABLA 3.10.....	63
Composiciones teóricas requeridas para la preparación de la carga modelo	
TABLA 3.11.....	72
Valores operacionales en base al diseño experimental realizado para llevar a cabo la investigación	
TABLA 3.12.....	78
Datos experimentales obtenidos durante la calibración de la electroválvula de nitrógeno	
TABLA 3.13.....	79
Datos experimentales obtenidos durante la calibración de la electroválvula de hidrógeno	
TABLA 4.1.....	107
Concentración de azufre en el producto a distintas condiciones experimentales en la planta SAT	
TABLA 4.2.....	113
Porcentajes de conversión de olefinas a parafinas a distintas condiciones experimentales en la planta SAT	
TABLA 6.1.....	167
Valores obtenidos de las gráficas de Arrhenius para cada reacción de hidrogenación de olefina en la planta SAT	
TABLA 6.2.....	171
Parámetros cinéticos estimados a partir de la data experimental para las reacciones globales llevadas a cabo en la planta SAT	

APÉNDICE A

APORTE METODOLÓGICO

A continuación se muestran los aportes metodológicos realizados en este trabajo de grado para el proyecto SHDS de la gerencia RIRF de PDVSA-Intevep.

A.1. CONDICIONES SELECCIONADAS PARA EL METODO EN EL EQUIPO GC-5890 PARA OPERAR CON LA PLANTA SAT

El criterio para seleccionar las condiciones óptimas para operar el equipo GC-5890 con una columna GC- Al_2O_3 fue principalmente evitar que ocurriera condensación de la fracción pesada de la carga modelo (sintética) y que el área total obtenida fuese similar al área obtenida con la inyección de la misma carga de manera manual. También se optimizó la rampa de calentamiento de manera tal que se obtuviese la mejor separación posible de acuerdo a las restricciones de la columna ya que solo separa completamente los isómeros de olefinas hasta C_4 .

Cabe resaltar que las presiones de los manómetros en la entrada de los gases al GC-5890 deben ser 20 y 40 psig de H_2 y aire respectivamente para obtener la misma sensibilidad del detector obtenida en este estudio. Asimismo, debe fijarse una presión de He de 80 psig para obtener los mismos tiempos de retención de los compuestos que la obtenida en la presente investigación.

De la investigación se optimizaron dos métodos de análisis, el SAT-M para inyecciones de 0,4 μL de muestra de forma manual y el SAT-L para las inyecciones en línea provenientes del producto de reacción de la unidad experimental. Para ambos métodos, las condiciones seleccionadas fueron las siguientes:

Inlet Pressure Programs: Instrument 2

Select Inlet: ☐ A ☒ B

Inlet B Constant Flow: ☒ On Pres= 8.5 psi @ Temp= 100 C

Inlet B Pressure Program:

Init. Pres.: 0.0 psi Actual 8.5 psi

Initial Time: 650.00 min

	Rate (psi/min)	Final Pres. (psi)	Final Time (min)
Level 1	0.00		
Level 2(A)			
Level 3(B)			

Inlet B Pressure Program Time = 650.00 min.
Program time is longer than Oven Program time

GC Pressure Units: ☐ kPa ☒ psi ☐ bar

Entered Values:

Column Length: 30.00 m

Column Diameter (i.d.): 0.530 mm

Gas: He ☐ Vacuum Comp On

Calculated Values:

Oven Temp: 100 Actual 100

Pressure (psi)	Flow (ml/min)	Velocity (cm/sec)	Col Len (m)
8.50	10.2	73.5	30.00

Split Flow (ml/min): 10.2 Split Ratio: 1.00:1

Buttons: Plot Pressure, OK, Cancel, Help

Figura C.1. Valores establecidos en la programación de presión del inyector del GC-5890

Cabe destacar que el flujo de separación ("split flow") se debe establecer de manera manual ya que el sistema no tiene automatizada dicha variable. Para ello, se conecta un flujómetro en el venteo (en la parte frontal del equipo) y se fija en aproximadamente 50 cc/min. Es necesario establecer este valor ya que se realizó un estudio de variación del mismo y fue con dicho valor en el cual se obtuvo el mejor resultado basándose en la pérdida de livianos.

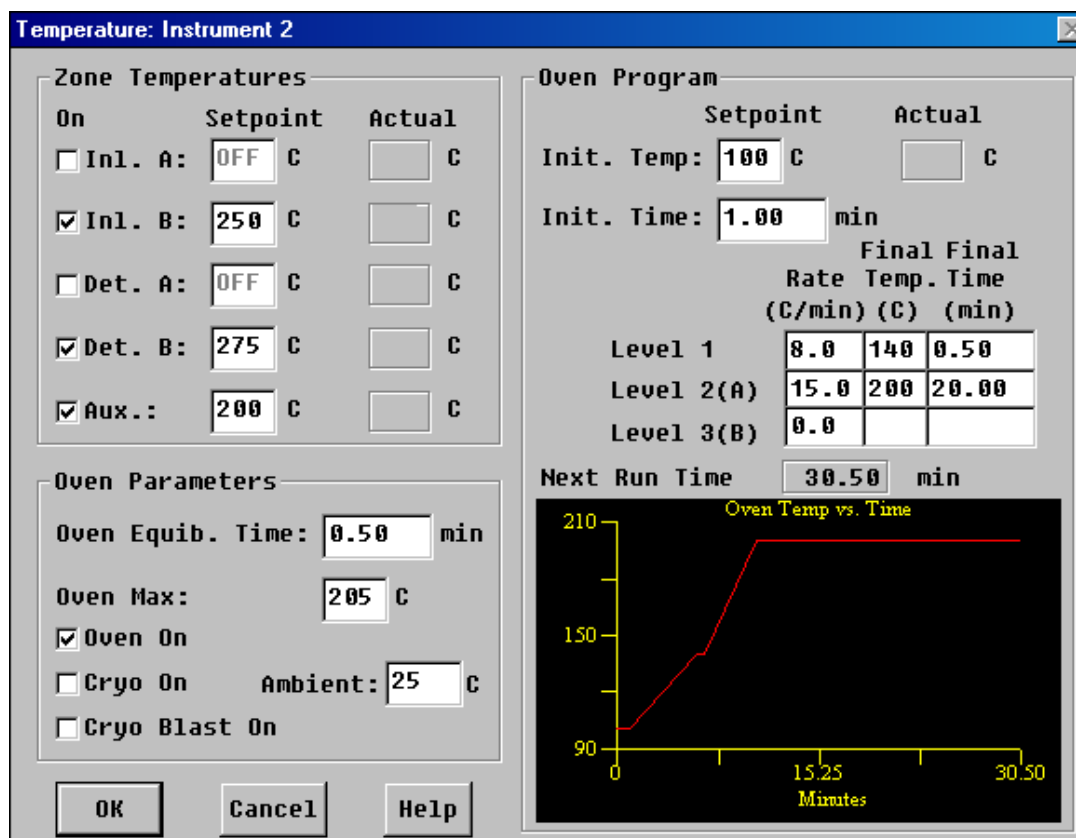


Figura C.2. Valores establecidos en la programación de temperaturas del GC-5890

Como se mencionó en el marco metodológico, es necesario mantener el loop, y las tuberías ubicadas dentro de la caja de válvulas, a una temperatura por encima del punto de rocío para asegurar que no condense parte de la carga inyectada y evitar obtener composiciones que no serían representativas de lo que esté ocurriendo. Para ello, se debe fijar en 40% el porcentaje de salida en el reóstato conectado a la manta del loop (para 120V), con lo cual se obtiene una temperatura que oscila entre 240 y 260 °C.

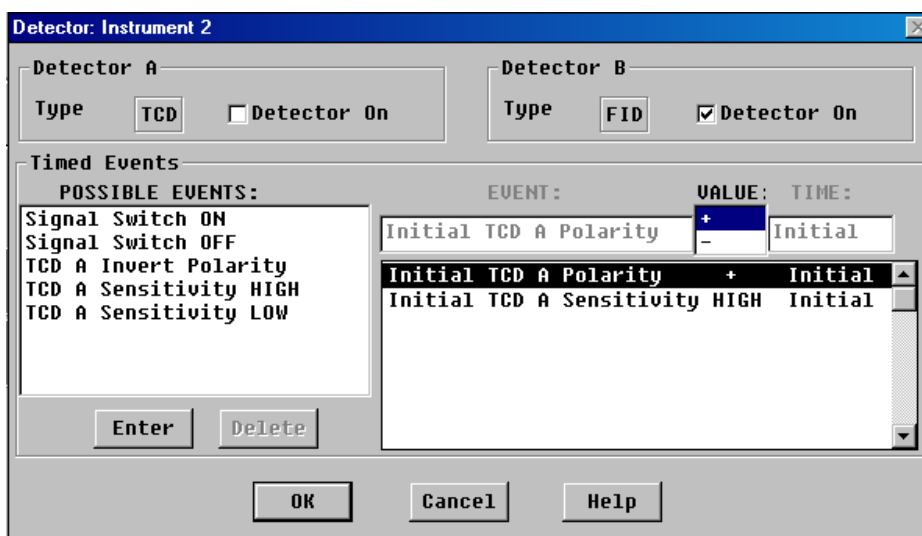


Figura C.3. Selección del detector a utilizar en el GC-5890 durante pruebas SAT

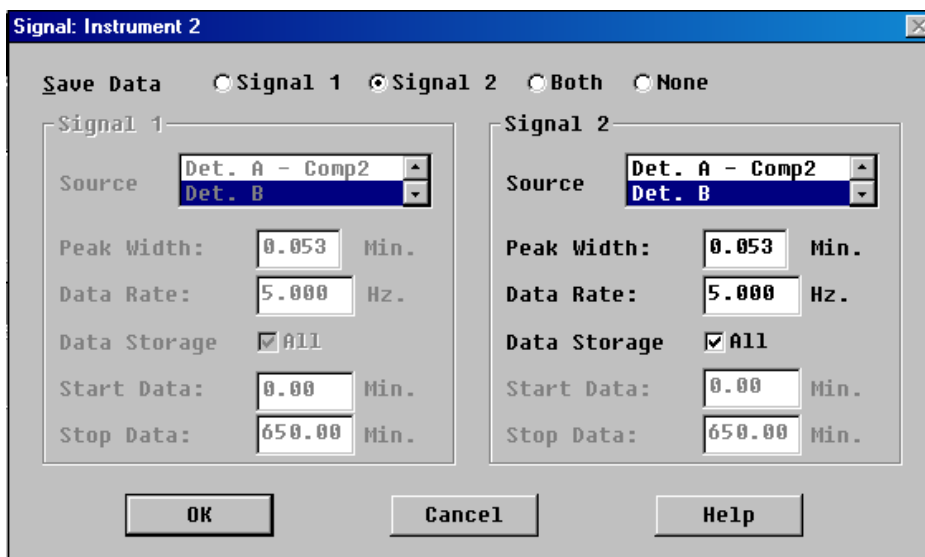
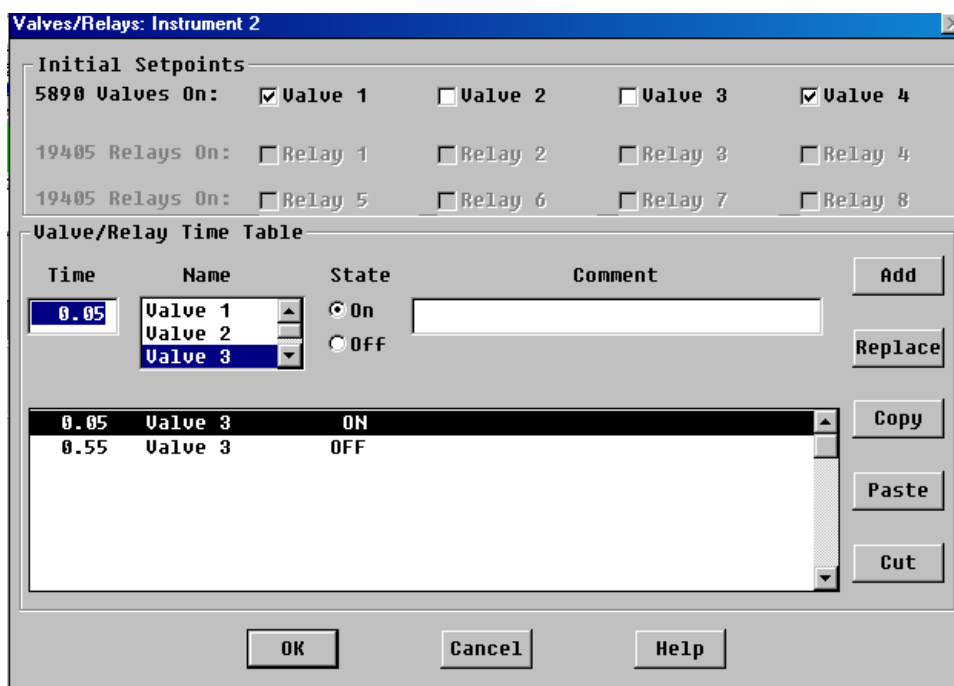


Figura C.4. Direccionamiento de la señal de salida del detector seleccionado sin compensación de datos

Una vez establecidas dichas condiciones en el método del programa Chemstation, de acuerdo al tipo de inyección a realizar, se crearon dos métodos cuyas diferencias se muestran a continuación:

Para las inyecciones en línea, en el método SAT-L:



Valves/Relays: Instrument 2

Initial Setpoints

5890 Valves On: ☒ Valve 1 ☐ Valve 2 ☐ Valve 3 ☒ Valve 4

19405 Relays On: ☐ Relay 1 ☐ Relay 2 ☐ Relay 3 ☐ Relay 4

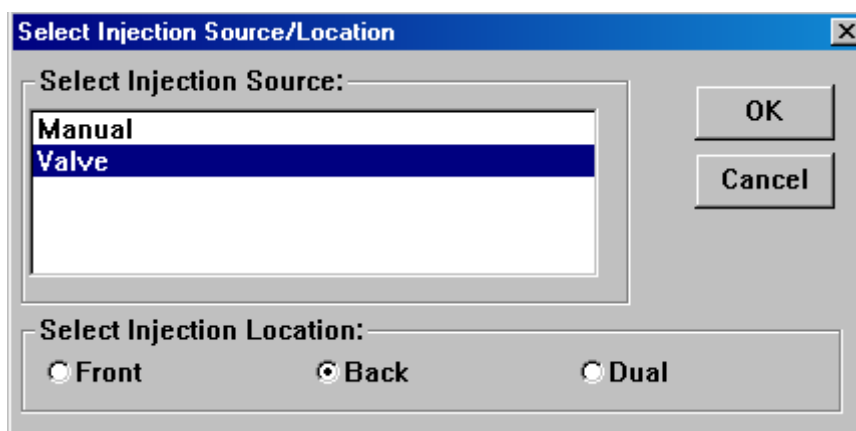
19405 Relays On: ☐ Relay 5 ☐ Relay 6 ☐ Relay 7 ☐ Relay 8

Valve/Relay Time Table

Time	Name	State	Comment
0.05	Valve 1	☒ On	
	Valve 2	☐ Off	
	Valve 3		
0.05	Valve 3	ON	
0.55	Valve 3	OFF	

Buttons: Add, Replace, Copy, Paste, Cut, OK, Cancel, Help

Figura C.5. Establecimiento de los tiempos de activación de las válvulas del sistema de inyección para inyecciones en línea



Select Injection Source/Location

Select Injection Source:

Manual

Valve

Select Injection Location:

☐ Front ☒ Back ☐ Dual

Buttons: OK, Cancel

Figura C.6. Establecimiento de la fuente de inyección a la columna Al_2O_3 para inyecciones en línea

Para las inyecciones manuales, en el método SAT-M:

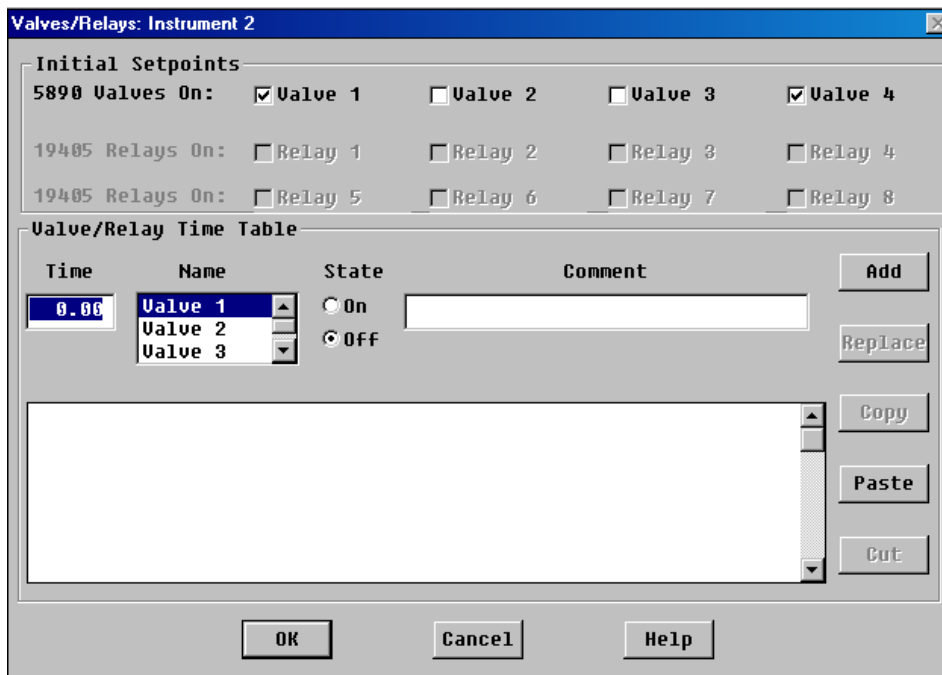


Figura C.7. Establecimiento de los tiempos de activación de las válvulas del sistema de inyección para inyecciones manuales

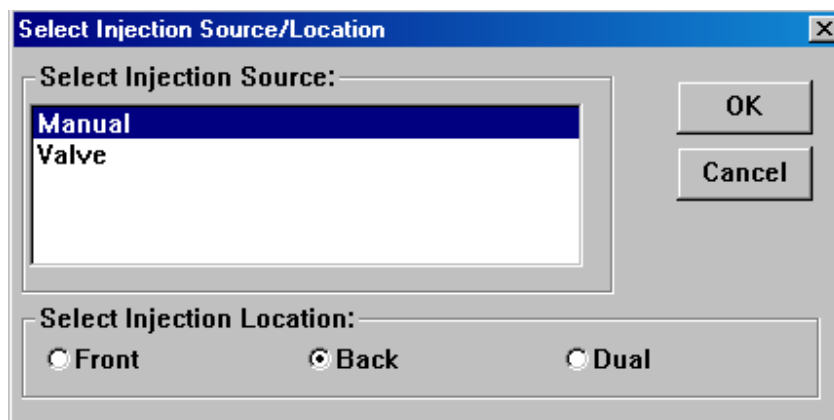


Figura C.8. Establecimiento de la fuente de inyección a la columna Al_2O_3 para inyecciones manuales

Cabe destacar, que las válvulas 1 y 4 deben aparecer siempre activas para cualquier operación, ya sea para inyecciones en línea o manuales, y que se seleccionó el 'back inyector' ya que es en él donde se encuentra instalado el detector FID en el equipo GC-5890 utilizado.

A.2. MANUAL DE OPERACIÓN DE LA PLANTA SAT

1. PRE ARRANQUE

Una vez que se reciben las instrucciones para el arranque y la operación de la planta, el operador debe realizar una serie de tareas con el fin de garantizar un arranque efectivo, y sin contratiempos, de la unidad.

1.1 Identificación de la carga

Verificar que:

- Exista un volumen suficiente de reactivos para la carga y que los envases que los contienen se encuentren ubicados en un sitio adecuado.
- La carga se identifique con su respectivo nombre, fecha y planta en que será utilizada.
- Exista la disponibilidad de otros insumos, tales como solventes de lavado, etc.
- Sólo se utilice n-heptano, tolueno, u otro compuesto puro, como solvente de lavado. No se debe utilizar nafta en ningún caso.

1.2 Verificación de equipos

- Verificar que los compuestos a identificar se encuentren en las tablas de calibración de los métodos a emplear en los cromatógrafos.
- Comprobar que tanto los gases como el nitrógeno líquido estén disponibles según la cantidad requerida.
- Verificar que el pistón de la bomba P-01 esté limpio, vacío y que no presente problemas de ajustes o fugas en las válvulas V-05, V-14 o V-06.
- Realizar las calibraciones correspondientes tanto en el cromatógrafo 5890 como en el discriminador de azufrados (SCDTM).
- Verificar que los filtros de los gases que alimentan los cromatógrafos no estén saturados.
- Verificar que el funcionamiento del panel programable de la bomba P-01 se encuentre en perfecto estado y permita el ajuste de los valores deseados.

- Calibrar las electroválvulas FCV-01 y FCV-02.
- Verificar que el indicador de temperaturas TI-01 funcione correctamente ya que mediante el canal 1 se debe monitorear la temperatura del lecho catalítico y mediante el canal 2 la temperatura del loop del cromatógrafo 5890.

1.3 Carga del catalizador

La forma y cantidad de catalizador a emplear, así como el procedimiento de carga del mismo, son factores determinantes en la obtención de resultados correctos ya que de esto dependen los flujos a establecer en la operación. El lecho se debe cargar en un reactor y colocar dentro de un horno de conducción para evitar perfiles de temperatura significativos.

Debido a que la actividad catalítica se emplea como técnica de caracterización en esta planta de microreactividad, se decidió utilizar un volumen de catalizador de 3 cc en forma de pellets, diluido en material inerte (vidrio de 0,5 mm) en una relación catalizador/inerte de 1:1. La dilución del catalizador con pequeñas partículas de vidrio contribuye a mejorar el mojado intrapartículas, ya que ello aumenta la retención. Asimismo, se evitan caminos preferenciales a lo largo del lecho debido a la perfecta esfericidad de las partículas de vidrio, lo cual no se consigue con el carburo de silicio.

En el tope y el fondo del lecho catalítico se colocan lechos de carborundum (carburo de silicio); esto con la finalidad de mejorar la transferencia de calor en el reactor y obtener una mejor distribución de la carga, además de acomodar el lecho catalítico en la zona más isotérmica del reactor.

1.4 Pruebas de fugas

Se entiende por fugas, cualquier escape de fluido (gas o líquido) que pueda ocurrir en las uniones de las líneas de proceso, válvulas y/o equipos de la planta. Esta prueba se debe realizar cada vez que se desmonte-monte el reactor y cada vez que se realice algún cambio físico en el sistema.

Esta operación se lleva a cabo con gas inerte (nitrógeno) a una presión de 1,5 por la presión de operación. El procedimiento a seguir es el siguiente:

- Verificar que estén cerradas todas las válvulas de la planta.
- Abrir la válvula V-03 y verificar en el manómetro PI-03 que exista gas suficiente en la línea correspondiente.
- Abrir lentamente el regulador de presión PV-02 hasta que el manómetro PI-04 indique la presión requerida para la prueba.
- Abrir la válvula V-08 y direccionar las válvulas de tres vías VDC-02 y VDC-03 de manera tal que el gas circule dentro de la campana y salga hacia el T-01.
- Direccionar la válvula de tres vías VDC-01 de manera tal que sólo circule el nitrógeno (hacia abajo), abrir gradualmente la válvula V-04 y ajustar el 'back pressure' PV-03 hasta que el manómetro PI-05 indique la presión requerida para la prueba de fugas.
- Cerrar las válvulas V-03, V-04 y VDC-03, y verificar que el manómetro PI-05 permanezca en la presión establecida por el back pressure.
- Cerrar la campana e indicar por escrito que la planta se encuentra presurizada, el gas utilizado y la presión establecida, junto con la hora de inicio de la prueba de fugas. Permanecer en esa condición de 2 a 4 horas, en función de la modificación física que se haya realizado.
- Transcurrido este tiempo, verificar si permanece estable la presión en el manómetro PI-05. De no ser así, abrir la campana y rociar líquido espumante sobre las uniones y válvulas.
- Si se observan fugas, mediante el crecimiento de burbujas, abrir las válvulas V-10 y V-13 poco a poco hasta que se comience a perder presión en el sistema. En ese momento, no abrir más dichas válvulas y dejar desalojar todo el gas hasta despresurizar todo el sistema.
- Ajustar la unión, válvula o equipo correspondiente al lugar donde se observó la fuga. Repetir el procedimiento hasta que no disminuya la presión en el PI-05.

Finalizada esta etapa de la prueba, también es necesario verificar si existen fugas en la parte de la planta que está fuera de la campana, es decir, hacia los cromatógrafos. Para esto se debe seguir el siguiente procedimiento:

- Simultáneamente, cerrar la válvula V-08 y abrir la V-07.
- Direccionar la válvula de tres vías VDC-02 hacia la derecha, de manera tal que el gas que sale de los cromatógrafos circule hacia el LI-01.
- Repetir los pasos del procedimiento anterior.
- Finalizada la prueba, abrir lentamente las válvulas V-10 y V-13.
- Esperar que disminuya completamente la presión en el PI-05 y direccionar nuevamente la válvula de tres vías VDC-01 hacia abajo, de manera tal que se desaloje todo el nitrógeno contenido en las líneas.
- Cerrar las válvulas V-10 y V-13.

2. ARRANQUE

El proceso de arranque está constituido por los procedimientos de puesta a punto del catalizador para la operación. Este proceso es bastante delicado ya que de su adecuada ejecución depende, en buena parte, el logro de los resultados correctos durante las corridas experimentales.

Puesto que el catalizador utilizado se carga en el reactor en su forma oxidada, antes de iniciar la reacción, el lecho catalítico debe ser sometido a una etapa de activación que involucra los siguientes pasos:

2.1 Secado

El proceso de secado consiste en eliminar cualquier presencia de humedad adsorbida por el catalizador durante su manejo (debido a su alta porosidad y área superficial), la cual afectaría su vida útil y/o desempeño durante su operación.

A diferencia del procedimiento de secado convencional, en esta planta se utilizará hidrógeno en lugar de nitrógeno, debido a que se desea minimizar el tiempo requerido para las pruebas y, al utilizar nitrógeno, se emplea mucho

tiempo para que luego éste sea desplazado por el hidrógeno en pasos posteriores.

El procedimiento a seguir es el siguiente:

- Abrir la válvula V-01 y verificar en el manómetro PI-01 que exista gas suficiente en la línea correspondiente.
- Abrir lentamente el regulador de presión PV-01 hasta que el manómetro PI-02 indique 500 psig; esto para asegurar posteriormente el flujo de gas en el sistema.
- Direccional la VDC-01 de manera tal que sólo circule hidrógeno (hacia arriba). Ajustar la presión de la planta con el 'back pressure' PV-03 hasta observar 100 psig en el PI-05.
- Ajustar el flujo de hidrógeno en 75 cc/min abriendo la electroválvula FCV-01, colocando el % de abertura correspondiente en el canal 1 del panel de control de las electroválvulas.

Los porcentajes de abertura de las electroválvulas se establecen de acuerdo al flujo requerido de gas, y se determinan entrando en la curva de calibración correspondiente.

- Iniciar el programa de calentamiento del controlador del horno (H-01) de la siguiente manera: Incrementar la temperatura del reactor hasta 120 °C a una velocidad de 1,6 °C/min y permanecer una hora en esta condición.

2.2 Premojado

Concluido el secado, se inicia el pre-mojado del lecho catalítico, el cual consiste en humedecer el catalizador de forma apropiada para mejorar el contacto entre fases (sólido-líquido) y evitar la formación de caminos preferenciales a lo largo del lecho del reactor, debido al paso del fluido durante la operación normal de la planta. Este se realiza con la mezcla presulfurante, mediante el siguiente procedimiento:

- Preparar la mezcla presulfurante, la cual consiste en una mezcla de n-heptano y 20000 wppm de azufre (2%) a partir del dimetil disulfuro (DMDS).
- Cargar el pistón de la bomba P-01 con la mezcla presulfurante.

- Purgar la bomba varias veces con la válvula V-05 hasta no observar burbujas en la manguera. Verificar, con la válvula V-05 alineada, que el flujo que la bomba envía es constante. Dejar la P-01 presurizada al menos 5 psig por encima de la presión a utilizar.
- Incrementar la presión del sistema, ajustando el back pressure hasta observar 400 psig en el manómetro PI-05. Este incremento de presión debe realizarse a 15 psig/min.
- Cortar el flujo de hidrógeno a la planta cerrando la electroválvula correspondiente (FCV-01) y la válvula V-01.
- Iniciar el calentamiento de la manta HM-01 a 100°C.
- Abrir la válvula de suministro de agua, identificada como V-15.
- Ajustar un flujo de líquido de 12 cc/h en el panel de la bomba P-01, iniciar la alimentación de la mezcla presulfurante pulsando la tecla 'RUN' en dicho panel y abrir la válvula V-06.
- Aumentar la temperatura del H-01 hasta 150 °C a razón de 1 °C/min y permanecer en esta condición por media hora.
- Transcurrido este tiempo se observará líquido en el visor LI-01 y, al alcanzar un nivel aproximado del 60%, abrir lentamente las válvulas V-09 y V-12, drenando gota a gota cuidando no perder flujo de gas a la salida de la planta ya que desestabilizaría el sistema.

2.3 Presulfuración

Esta operación tiene como objetivo activar el catalizador a través de la conversión de los óxidos de la fase metálica a sulfuros, los cuales se han comprobado, representan la condición más activa de los catalizadores de hidrodesulfuración. Dicha activación se lleva a cabo haciendo pasar a través del lecho catalítico una mezcla líquida (mezcla presulfurante) con flujo de hidrógeno.

Condiciones: $LHSV = 2h^{-1}$, $H_2/HC = 250N \text{ v/v}$

El procedimiento a seguir en esta última etapa de activación es el siguiente:

- Modificar el flujo de carga a 6 cc/h en el panel de control de la bomba P-01. Este flujo fue calculado a partir de la cantidad de catalizador cargado en el reactor y una velocidad espacial de 2 h^{-1} mediante la siguiente expresión:

$$\text{Flujo de líquido (cc/h)} = \text{LHSV (h}^{-1}\text{)} * \text{Volumen de catalizador (cc)}$$

- Verificar 400 psig en el manómetro PI-05, de no ser así ajustar las presiones con el back pressure PV-03.
- Inyectar un flujo de hidrógeno de 25 cc/min de la siguiente manera: Alinear la válvula VDC-01 de manera tal que sólo circule el H_2 , y establecer el % de abertura correspondiente a dicho flujo en el controlador de la electroválvula FCV-01 (canal 1),

El flujo de hidrógeno requerido fue calculado mediante la siguiente expresión:

$$\text{Flujo } \text{H}_2 \text{ (cc/min)} = \frac{\text{H}_2/\text{HC} * \text{Flujo líquido (cc/h)}}{60 \text{ (min/h)}}$$

- Iniciar la siguiente rampa de temperatura:
Incrementar la temperatura en el H-01 de 150°C a 280°C a razón de $0,5^\circ\text{C/min}$ y permanecer en esta condición durante dos horas.
- Como la función de esta planta micro es no operar en continuo, se debe parar la planta disminuyendo a 20°C la temperatura de la manta MH-01 y del horno. Para disminuir la temperatura del horno se debe programar una rampa de enfriamiento hasta 150°C a 1°C/min en el H-01, esto para evitar cambios bruscos en el lecho que puedan dañar el catalizador.
- Cuando la temperatura del indicador de temperaturas TI-01, en el canal 1, se encuentre en 150°C se debe detener el flujo de carga líquida.
- Una vez detenido el flujo de carga, disminuir la temperatura del horno (H-01) hasta 20°C . Seguir alimentando el gas mientras disminuye la temperatura

interna en el lecho del reactor. Al alcanzar los 20°C en todo el panel de controladores, cortar el suministro de gas.

- Descargar la mezcla presulfurante del pistón de la bomba P-01.
- Cargar el pistón de la bomba con tolueno para realizar un procedimiento de lavado de la planta de manera que se drene todo el azufre de las líneas y no contamine posteriormente el producto de reacción. Este lavado debe realizarse a un flujo de 30 cc/min durante aproximadamente 2 o 3 horas, drenando líquido cada vez que haga falta.
- Descargar nuevamente el pistón de la bomba.

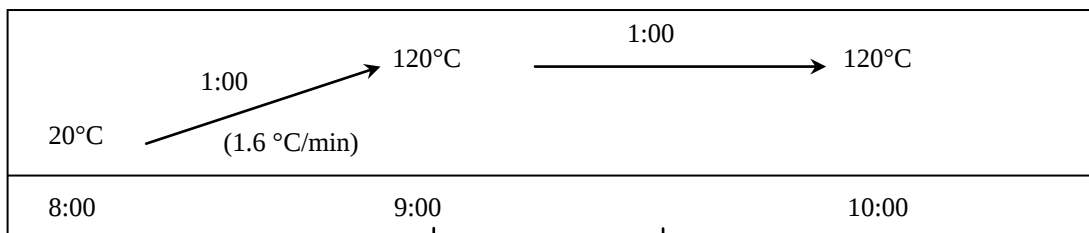
A continuación se presenta de manera esquematizada el procedimiento completo (protocolo) de activación del catalizador:

Fecha
Experiencia N°
Catalizador S-200
Volumen de catalizador 4.5 cc

SECADO

Presión de H_2 = 100 psig

Flujo de H_2 = 75 cc/min (Abertura de la FCV-01=16.39%)



Preparar la mezcla
presulfurante

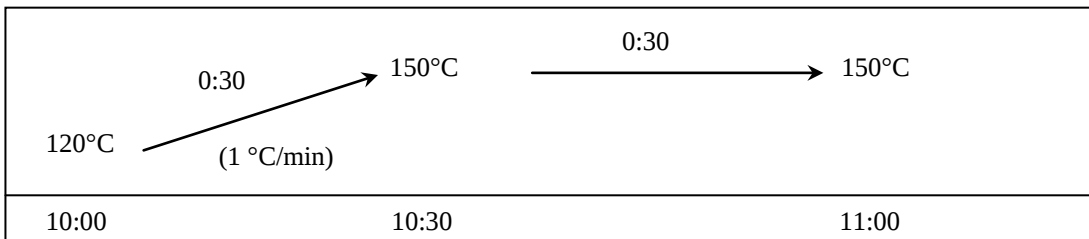
Cargar el pistón
de la bomba

PREMOJADO

Presión de H_2 = 400 psig (a 15 psig/min)

Carga = n-heptano + 20000 wppmS (DMDS)

Flujo de carga = 12 cc/h (LHSV=4h⁻¹)



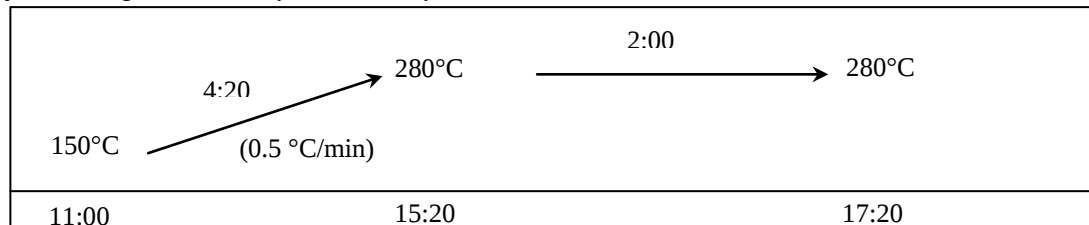
-Cortar flujo de H_2
-Iniciar el calentamiento
de HM-01 a 80 °C
-Inyectar la mezcla
presulfurante

PRESULFURACIÓN

Presión de H_2 = 400 psig

Flujo de H_2 = 25 cc/min (Abertura de la FCV-01=5.46%)

Flujo de carga = 6 cc/h (LHSV=2h⁻¹)



-Inyectar flujo de H_2
-Modificar flujo de carga

3. OPERACIÓN

Concluido el proceso de arranque, la unidad se encuentra lista para comenzar a procesar la carga a tratar a través del ajuste de condiciones (presión, flujos, temperaturas, LHSV, etc) para luego efectuar los balances y análisis requeridos.

3.1 Operación normal (baja severidad)

Condiciones:

$LHSV = 6h^{-1}$, $H_2/HC = 450$ N v/v, $T=280^{\circ}C$, $P=200$ psig de H_2 .

Procedimiento a seguir:

- Preparar la mezcla con la carga sintética a ser utilizada en la experiencia (ver hoja de composición de carga modelo SAT).
- Cargar el pistón de la bomba P-01 con la carga sintética a ser utilizada en la experiencia. Purgar la bomba como se indicó anteriormente hasta observar flujo continuo.
- Ajustar el flujo de carga en 18 cc/h en el panel de la bomba P-01.

Este flujo de líquido requerido en la experiencia fue determinado a partir de la cantidad de catalizador cargado en el reactor y la velocidad espacial requerida, si alguno de estos valores se modifica, el flujo de carga deberá ser cambiado.

- Abrir las válvulas de suministro de gases a los cromatógrafos, y encenderlos. Cargar los métodos a utilizar en cada uno y asegurarse que todos los valores alcancen lo especificado en el mismo.
- En el GC-5890 es necesario encender manualmente el detector (FID), esto se logra pulsando el botón de ignición que el equipo contiene en su parte frontal. Verificar que se observe una señal mayor a 20 en la señal 2 del equipo, lo cual indica que la llama está encendida.
- Verificar que las válvulas V-07, V-09, V-10, V-12 y V-13 estén cerradas.
- Abrir la válvula V-01 y verificar en el manómetro PI-01 que exista gas suficiente en la línea correspondiente.
- Abrir lentamente el regulador de presión PV-01 hasta que el manómetro PI-02 indique 300 psig; esto para asegurar el flujo de gas en el sistema y

obtener el delta de presión que la electroválvula requiere según su calibración ($\Delta P=100$ psig).

- Direccionar la VDC-01 de manera tal que sólo circule hidrógeno.
- Abrir la válvula V-08 y alinear la VDC-03 y la VDC-02 de forma tal que los gases que salen del reactor circulen directamente hacia el LI-01 sin pasar por los cromatógrafos.
- Ajustar la presión de la planta con el 'back pressure' PV-03 hasta observar 200 psig en el PI-05.
- Ajustar el flujo de hidrógeno en 135cc/min abriendo la electroválvula FCV-01, colocando el % de abertura correspondiente a la calibración en el canal 1 del panel de control de las electroválvulas.

El flujo de hidrógeno mencionado fue calculado a partir del flujo de carga establecido y de la relación H_2/HC requerida, si alguno de estos valores cambian es necesario modificar el flujo de gas a alimentar.

- Programar la temperatura en el controlador H-01, a una rampa de calentamiento de $1^\circ C/min$, hasta observar la temperatura requerida en el lecho ($280^\circ C$) mediante el TI-01, canal 1. Es importante que la temperatura se monitoree constantemente según lo indicado en el TI-01 y no en el H-01 ya que por efectos de conducción, la temperatura del horno no es igual a la del lecho.
- Ajustar la temperatura de la manta HM-01 en $100^\circ C$ y de las mantas HM-02,-03 y HM-04 en $200^\circ C$, esto mediante los controladores correspondientes.
- Abrir la válvula de conexión de agua, identificada como V-15.
- Una vez que la temperatura del lecho (TI-01, canal 1) alcance los $150^\circ C$, presurizar la bomba P-01 al menos hasta 5psig por encima de la presión de operación e iniciar la alimentación de carga al sistema pulsando el botón RUN del panel de la bomba y abriendo la válvula V-06.
- Esperar el tiempo necesario para que se observe líquido en el visor LI-01 (TR) y la temperatura en el TI-01, canal 1, alcance los $280^\circ C$ requeridos para la operación.

- Verificar que las temperaturas de las mantas HM-02,-03 y HM-04 ya se encuentren en 200°C.
- Cerrar la válvula V-08 y abrir la V-07, de manera tal que los gases de salida del reactor circulen hacia los cromatógrafos. Alinear la VDC-02 de manera tal que la salida de los cromatógrafos entre a la planta y llegue al LI-01.
- Esperar hasta que aumente nuevamente el nivel de líquido en el visor LI-01 (TR). En ese momento se puede comenzar el análisis en línea de los productos ya que la planta ya se encuentra estable a las condiciones de la experiencia.

3.2 Tiempo de residencia (TR)

Estables todas las condiciones de operación requeridas para la experiencia (presión, flujos, temperaturas) se inicia un tiempo de purga para que la carga alimentada, durante la operación normal, sea desplazada hasta los equipos para garantizar que en el momento de realizar los análisis de productos, el mismo se encuentre en las condiciones experimentales requeridas. Por lo tanto, el tiempo de residencia (TR) en una planta puede definirse como el tiempo necesario para alcanzar las especificaciones requeridas en el producto y su duración va a depender del flujo de carga alimentado a la unidad y del tamaño de la planta.

3.3 Toma de datos

Durante la operación deberá llevarse un registro de algunas variables del proceso (flujo, presión, temperatura, entre otras) reportándolas periódicamente. Este reporte debe hacerse cada vez que se inicie un muestreo en los equipos.

La finalidad de este registro es la de mantener un mejor control y seguimiento en la operación de la planta. Cabe resaltar, que para todo tipo de pruebas, a pesar del análisis en línea, se requiere realizar balances de masa y cálculos de rendimiento líquido, ya que es el aval del reporte de resultados.

Todos los registros de toma de datos se llevan en un formato como el presentado a continuación.

Fecha: _____
 Catalizador: _____
 Volumen de catalizador: _____
 Carga: _____
 Experiencia N°: _____

Condiciones operacionales	
Velocidad espacial (h ⁻¹)	
Temperatura de operación (°C)	
Presión de operación (psig)	
Flujo de carga (cc/h)	
Relación H ₂ /HC (n V/V)	
Abertura de la FCV-01(%)	

[illegible]

Controlador	Temperatura (°C)
HM-01	
HM-02 y HM-03	
HM-04	
H-01	

Observaciones:

Peso del vial vacío (g):

4. PROCEDIMIENTOS DE PARADA

Esta sección consta de los procesos recomendados o establecidos para la parada de planta, ya sea al culminar una experiencia, realizar paradas parciales o paradas de emergencia.

4.1 Procedimiento de parada normal (baja severidad)

- Cerrar la válvula V-07, abrir la V-08 y direccionar la válvula de tres vías VDC-02 de forma tal que la salida del reactor circule directamente hacia el IC-01 sin pasar por los cromatógrafos (hacia la izquierda).
- Disminuir a 20°C las temperaturas de los controladores de las mantas de calentamiento y del horno. Para disminuir la temperatura del horno se debe programar una rampa de enfriamiento hasta 150°C a 1°C/min en el H-01, esto para evitar cambios bruscos en el lecho que puedan dañar el catalizador.
- Cuando la temperatura del indicador de temperaturas TI-01, en el canal 1, se encuentre en 150 °C se debe cerrar la válvula V-06 y detener el flujo de carga líquida en la bomba.
- Cerrar la válvula de conexión de agua, identificada como V-15.
- Una vez detenido el flujo de carga, disminuir la temperatura del horno (H-01) hasta 20°C. Seguir alimentando el gas mientras disminuye la temperatura interna en el lecho del reactor. Al alcanzar los 20°C en todo el panel de controladores, cortar el suministro de hidrógeno, disminuyendo a 0% el porcentaje de abertura de la electroválvula FCV-01 (canal 1) y cerrando la válvula V-01. Apagar el panel de las electroválvulas.
- Abrir lentamente las válvulas V-09 y V-12 para drenar el posible líquido acumulado.
- Si no se van a realizar más experiencias con el mismo catalizador y se va a desmontar el reactor, abrir lentamente las válvulas V-10 y V-13, de manera tal que se desaloje completamente el gas contenido en las líneas del sistema y luego desmontar el reactor para comenzar nuevamente en el

procedimiento de carga del catalizador del pre-arranque. De no ser así, dejar la planta presurizada.

4.2 Procedimiento de parada en caso de emergencia

- Si el producto de reacción se encuentra alineado hacia los cromatógrafos, direccionar las válvulas de manera tal que circule hacia la campana.
- Detener la entrada de hidrógeno al sistema, cerrando la válvula V-01. Luego bajar a 0 el % de abertura de la PCV-01 en el canal 1 del control de electroválvulas y apagar el panel.
- Apagar los controladores de temperatura tanto del reactor (H-01) como de las mantas de calentamiento.
- Cerrar la válvula V-06, detener el flujo de carga líquida al sistema y luego apagar la bomba P-01.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

En el presente capítulo se describe brevemente el tipo de investigación realizada en este trabajo de grado de acuerdo al nivel de profundidad y desde el punto de vista de estrategia metodológica. Además, se explica detalladamente el procedimiento experimental llevado a cabo para dar cumplimiento a los objetivos requeridos

TIPO DE INVESTIGACIÓN

Este proyecto se enfocó en evaluar con la mayor certeza posible el comportamiento microcinético del proceso de hidrosulfuración selectiva de naftas de conversión, tomando en cuenta las características influyentes en el fenómeno a estudiar y buscando especificar las condiciones operacionales más relevantes, pretendiendo describir el proceso a partir de ciertos criterios teóricos.

Lo anteriormente descrito requirió de un considerable conocimiento teórico en el área, lo cual llevó a establecer que de acuerdo a la profundidad, el presente proyecto de investigación es de tipo descriptivo.

Por otro lado, la manipulación deliberada de las variables de interés, en condiciones de estricto control, con el fin de evaluar el efecto de los cambios producidos en el sistema de reacción catalítico con el catalizador comercial de la tecnología Selectfining, trae como consecuencia que desde el punto de vista de estrategia o diseño metodológico la investigación se clasifique como experimental de tipo analítica.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación se explica detalladamente el procedimiento experimental realizado para dar cumplimiento a cada una de las etapas que comprenden el trabajo de investigación realizado.

3.1 Definición del estado inicial de la planta de microreactividad utilizada en las pruebas estandarizadas de actividad (SAT)

Para definir el estado inicial de la planta SAT fue necesario elaborar inicialmente un diagrama de flujo básico que representase el proceso Selectfining adecuado a lo requerido en la investigación. Posteriormente, se realizó una selección detallada de los materiales y equipos que serían necesarios para la construcción de dicha unidad experimental, así como el establecimiento del volumen de catalizador a emplear. Finalmente, se realizó un diagrama de proceso representativo de la planta de microreactividad.

A continuación, se describen en detalle cada una de las etapas mencionadas para dar cumplimiento al primer objetivo del presente trabajo de investigación.

3.1.1 Elaboración de un diagrama de flujo básico, representativo del proceso

Para la elaboración del diagrama de flujo básico del proceso se tomaron en cuenta las etapas principales necesarias para llevar a cabo un proceso de hidrodesulfuración selectiva de naftas de conversión, basado en la tecnología Selectfining. De tal forma, se tiene que el proceso se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo trifásico cuya alimentación debe ser pretratada (ver figura 3.1); por ello se planteó una primera etapa de preparación de la carga donde se lleva a cabo la presurización, así como la mezcla de la misma con el hidrógeno fresco y el precalentamiento de dicha mezcla. Posteriormente, la mezcla entra al reactor donde se lleva a cabo el hidrotratamiento catalítico deseado.

Convencionalmente, los gases de reacción se cargan a un separador de fases donde la fase gaseosa se despoja del H_2S remanente y el producto líquido se recolecta o se envía a otras unidades de proceso.

Debido a que esta investigación se basó en realizar pruebas estandarizadas de microreactividad, se planteó la posibilidad de llevar a cabo los análisis en línea, de manera tal que se evaluase el producto a las mismas condiciones de operación, ya que si se realiza de forma convencional se pierde exactitud

al separar el producto y recolectar muestras. A continuación, se muestra el esquema básico del proceso.

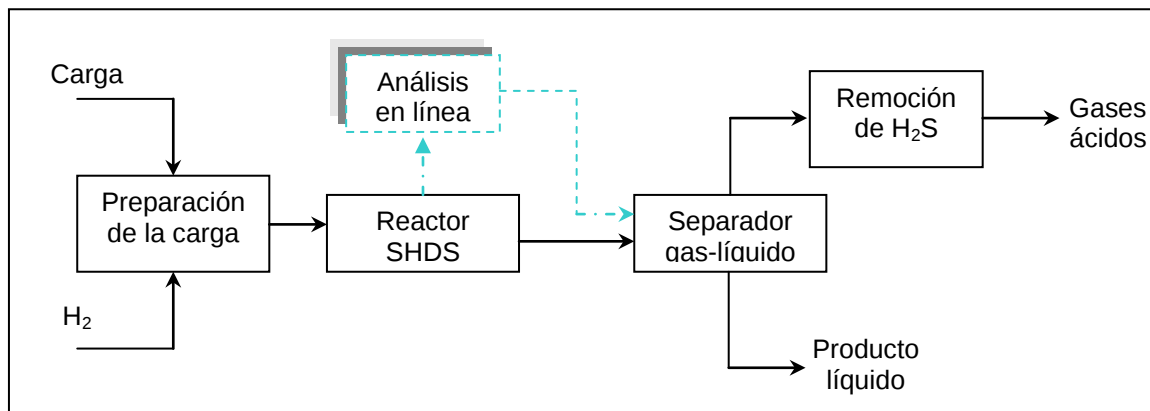


Figura 3.1. Diagrama de flujo básico representativo del proceso

De igual forma, el requerir un análisis en línea no impedía realizar la separación de fases, sólo que en el diseño de esta unidad en particular se hace lo propio luego de que los gases salen de los equipos analíticos.

Cabe destacar, que es necesario tomar en cuenta una serie de variables que influyen en este tipo de análisis, tales como el tipo de columna, el detector, sistemas de inyección, gas de arrastre, rampas de calentamiento, entre otros. Para ello se llevó a cabo un estudio exhaustivo de las mismas, para crear un método de análisis estándar a utilizar en las pruebas experimentales.

3.1.2 Establecimiento del estado físico inicial de la planta

Seguidamente, se procedió a establecer el volumen de catalizador a ser cargado en el reactor de la unidad experimental, ya que de este valor depende el flujo de carga a utilizar, así como otras variables de interés para la operación. Además, previo a establecer un diseño estructural de la planta, fue necesario identificar los materiales y equipos requeridos para la construcción de la misma.

3.1.2.1 Identificación de materiales y equipos utilizados en la construcción de la unidad experimental

Gases:

- Helio (He) (AP), suministrado por BOC Gases de Venezuela, C.A., empleado como gas de arrastre en los análisis instrumentales con previa purificación mediante filtros de absorción de humedad.
- Aire sintético (20%O₂, N₂ balance), suministrado por AGA, empleado en los sistemas de inyección neumáticos de los cromatógrafos y en la combustión del detector FID, con previa purificación mediante filtros de absorción de humedad.
- Hidrógeno (H₂) baja presión, suministrado por BOC Gases de Venezuela, C.A., empleado en los equipos de análisis cromatográficos con previa purificación mediante filtros de absorción de humedad.
- Hidrógeno (H₂) alta presión, suministrado por AGA, empleado directamente en las líneas de alimentación de gases a la planta.
- Nitrógeno (N₂) alta presión, suministrado por AGA, empleado directamente en las líneas de alimentación de gases a la planta.

Solventes:

- Hexano (C₆H₁₄) al 99+%, ALDRICH. Empleado directamente para las purgas del sistema de inyección en los análisis de quimioluminiscencia.
- n-Heptano (C₇H₁₆) al 99.3%, MERCK KGaA. Solvente grado HPLC, empleado sin tratamiento previo.
- Tolueno (C₇H₈) al 99.98%, MERCK KGaA. Solvente grado analítico empleado para realizar la limpieza de las líneas de proceso de la planta.

Otros reactivos:

- Dimetil disulfuro (DMDS) al 99+%, ALDRICH. Empleado como agente presulfurante, previa dilución con n-heptano.
- Azufre en Iso-Octano, INSTRU-MED, INC. Patrones estándares de calibración entre 30 y 2000 ppm, empleados directamente para la calibración de los equipos de luminiscencia.

Equipos y materiales:

- Sistema de reacción: en las plantas existentes en el laboratorio donde se llevó a cabo la investigación, todos los reactores funcionan con un horno infrarrojo, el cual ocasiona gradientes de temperatura significativos a lo largo del lecho, razón por la cual se decidió utilizar un reactor de conducción, sustituyendo el horno infrarrojo por una camisa de cobre conectada a una resistencia de calentamiento.

Debido a que se quería construir una unidad experimental a escala micro, se seleccionó un diámetro de 3/8" para las tuberías de proceso. De igual manera, se decidió emplear un reactor muy fino (de 1/2") para maximizar la conversión a lo largo de sus 21 cm de longitud, y así asegurar el flujo tipo pistón en el mismo, es decir, que las propiedades del fluido no variasen en el sentido radial.

Previo al sistema de reacción, justo donde se mezcla el gas con la alimentación líquida, se instaló un filtro de gases de manera tal que hiciera veces de un mezclador, mejorando el contacto entre fases.

A la salida de los gases de reacción, se colocaron dos válvulas para poder seleccionar si el producto se envía al sistema de análisis instrumental o directamente al sistema de separación. Cabe destacar que dichas válvulas debían soportar altas temperaturas debido a que las líneas en las que irían colocadas estarían enmantadas.

- Sistema de calentamiento: debido a que el proceso de hidrodesulfuración se lleva a cabo en fase gas, además de mantener

el reactor a la temperatura de operación, fue necesario emplear mantas de calentamiento que asegurasen que tanto la carga como el producto se mantuviesen completamente vaporizados. Estas se colocaron en la línea de alimentación líquida y a la salida del reactor hasta llegar al sistema de separación.

- Sistema de alimentación de gases: la alimentación de gases al sistema se configuró de manera tal que se pudiese cambiar entre nitrógeno e hidrógeno, ya que a pesar de ser un proceso de hidrotratamiento, es necesario utilizar nitrógeno para ciertas operaciones como las pruebas de fugas y el secado de la planta. Para ello se utilizaron dos líneas independientes, una para cada gas. Estas constan de dos reguladores de presión con sus respectivos manómetros, el primero para regular la entrada de los gases desde el banco de bombonas y el segundo para establecer la presión de entrada a la unidad experimental. En ambas líneas se colocaron filtros para gases.

Para realizar la alimentación de gas al sistema, se colocaron dos tipos de válvulas, una de paso rápido (on-off) y una electroválvula. En operación normal de la planta, se alimenta el gas por medio de las electroválvulas, ya que éstas trabajan de manera más precisa en función del porcentaje establecido (ver aparte 3.3.1). Pese a esto, el rango de operación de dichas electroválvulas, para ambos gases, es de 0 a 500 cc/min, por lo tanto, de requerirse un flujo mayor al mismo se cuenta con la válvula de globo a manera de bypass. Además se colocó una válvula de tres vías para seleccionar el gas a alimentar al sistema .

- Sistema de alimentación líquida: para la alimentación de la carga líquida al sistema, fue necesario instalar una bomba tipo pistón debido a la precisión que éstas tienen en su sistema de bombeo, lo cual era un requerimiento indispensable ya que se utilizarían flujos

muy pequeños y, de no ser así, utilizando otro tipo de bomba se corría el riesgo de no obtener flujo continuo sino por pulsos.

En el diseño de la unidad experimental empleada, no se ubicó una válvula de retención a la salida de la bomba, como es comúnmente utilizado, debido a que los flujos tan pequeños empleados en las plantas a escala micro ocasionarían que la válvula no dejase pasar flujo hasta alcanzar la diferencia de presión establecida por diseño en la misma y, de igual manera, se obtendrían flujos por pulsos. Para cumplir con la función de ésta válvula, se recomendó presurizar la bomba a una presión por encima de la de operación previo al inicio de la alimentación de carga al sistema, esto para asegurar que no entren gases en flujo inverso al pistón de la bomba.

- Sistema de separación: para el sistema de separación se seleccionó inicialmente una válvula de tres vías para direccionar el flujo de entrada al mismo, de tal manera que éste entre directamente de los efluentes del reactor o de los gases de salida del análisis instrumental.

Una vez establecida la entrada al sistema de separación, se configuró el sistema de la siguiente manera: se colocó un intercambiador de calor con agua de enfriamiento, cuya salida pasaría por un separador de fases, en el cual la fase líquida se recolecta por gravedad y la fase gaseosa se envía a un recipiente donde éste se neutraliza con soda cáustica antes de enviarlo al ambiente. En la línea por donde circularía la fase gaseosa, luego de la separación, se colocó un regulador de presión de aguas arriba (back pressure) con su respectivo manómetro. Dicho regulador se instaló con la finalidad de mantener la presión de todo el sistema de la planta a la condición establecida en el mismo.

A la salida del back pressure, previo al recipiente de neutralización, se colocó una válvula de tres vías para poder enviar el flujo de gas, en momentos requeridos, hacia una bureta de manera tal que se

midiese el flujo volumétrico del gas de salida de la unidad experimental.

- Sistemas de seguridad: la bomba tipo pistón, empleada para la alimentación de carga al sistema, está acoplada a su propio panel de control y en éste se pueden programar valores de seguridad para la presión y el flujo, tanto máximos como mínimos. Debido al tipo de proceso para el cual se diseñó la unidad experimental, se programó un valor de sobrepresión de seguridad en 500 psig, por encima del mismo el sistema de seguridad de la bomba procede a apagarla y activa una alarma.

A la salida de la bomba de alimentación de carga, se colocó una válvula de alivio, la cual se configuró de manera tal que abriese a 600 psig, esto por si el sistema de seguridad de la bomba fallase durante una sobrepresión.

En el sistema de separación, por donde circula la fase gaseosa se colocaron dos válvulas, una de globo y una de aguja, esto con la finalidad de despojar el gas cuando sea necesario o para despresurizar el sistema. Igualmente, para realizar la toma de muestras líquidas, se configuró el mismo diseño con dos válvulas a manera de recolectar o drenar el líquido sin perder presión en el sistema.

En el punto donde se mezclan la carga líquida con el gas, se instaló una línea con una válvula de aguja, como medida de seguridad para que en caso de taponamiento en el reactor, pueda ser drenado el líquido antes de desmontarlo.

Análisis instrumental:

Por otro lado, para la selección del sistema de análisis instrumental fue necesario realizar una búsqueda de cómo analizar en fase gas los productos en línea incluyendo los hidrocarburos y los compuestos azufrados. Teniendo en cuenta que se disponía de dos

cromatógrafos de gases, se decidió utilizar uno para realizar la especiación de hidrocarburos y el otro para discriminar los compuestos azufrados.

Para la identificación y cuantificación de los hidrocarburos en el cromatógrafo, se decidió utilizar un detector FID debido a su amplia utilidad en la detección de los mismos. Además, se tomó en cuenta el tipo de mezcla a analizar, considerando que se simularía una carga sintética representativa de una nafta de conversión, la cual contiene generalmente hidrocarburos de C1 a C10 incluyendo isómeros de olefinas C5+. Por lo tanto, debido a que uno de los requerimientos del modelo microcinético planteado es discriminar entre el tipo de compuesto y sus isómeros geométricos, se decidió utilizar una columna cuya fase estacionaria es la alúmina (Al_2O_3) ya que ésta no separa los compuestos por puntos de ebullición, tal como lo hace el PONA, sino por polaridades; y de esta manera se obtendría mejor resolución en la cualificación de los picos, resultando en una cuantificación más exacta.

Por otro lado, en la revisión bibliográfica realizada durante la búsqueda de análisis instrumentales para compuestos azufrados en fase gas, se consiguieron dos métodos ópticos llamados fluorescencia y quimioluminiscencia molecular. En ambos procedimientos luminiscentes, las moléculas del analito son excitadas dando una especie cuyo espectro de emisión suministra información valiosa para análisis cualitativos y cuantitativos. La diferencia entre ambas técnicas es que en la fluorescencia, la excitación tiene lugar por la absorción de fotones y, en la quimioluminiscencia la especie excitada se forma en el curso de una reacción química. La medida de la intensidad de fotoluminiscencia o de quimioluminiscencia permite la determinación cuantitativa de una importante variedad de especies inorgánicas y orgánicas a nivel traza. Por lo tanto, uno de los aspectos de dichas técnicas que

resultó más atractivo para la presente investigación fue su sensibilidad, ya que permiten límites de detección que son a menudo tres órdenes de magnitud más pequeños que los encontrados por espectroscopía de absorción, pudiendo detectar hasta en el orden de partes por billón, lo cual es una excelente ventaja en procesos de eliminación de contaminantes tal como el estudiado. Además, tienen un gran intervalo lineal de concentraciones, a menudo significativamente mayor que los encontrados por los métodos de absorción.

Por esta razón, se seleccionaron ambas técnicas para realizar los análisis instrumentales de dichos compuestos, tomando en cuenta que la empresa contaba con un equipo de fluorescencia de rayos x para cuantificar el azufre total contenido en mezclas y con un equipo de detección de quimioluminiscencia con ozono, el cual se acopló a uno de los cromatógrafos de gases disponibles, para discriminar entre dichas especies azufradas.

Cabe destacar que las tuberías de las líneas de entrada y salida a estos equipos se utilizaron de 1/16" debido a que las conexiones que éstos contienen, así lo requerían. A continuación se muestra, de manera detallada, la descripción de todos los equipos empleados para la construcción de la planta.

TABLA 3.1
DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS EQUIPOS SELECCIONADOS PARA EL
SISTEMA DE BOMBEO DE LA UNIDAD EXPERIMENTAL

EQUIPO	SERVICIO	MARCA	MODELO	ESPECIFICACIONES
Bomba tipo pistón	Alimentación de la carga	ISCO Inc	500D	117 voltios 1.5 Amp, 60/60Hz
Bomba de vacío	Gases de entrada al SCD TM	EDWARDS	RV5	Peso: 24 kg

TABLA 3.2
DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS EQUIPOS SELECCIONADOS PARA EL
SISTEMA DE CONTROL DE LA UNIDAD EXPERIMENTAL

EQUIPO	SERVICIO	MARCA	MODELO	ESPECIFICACIONES
Scott specialty gases	Controlador de electroválvulas	Brose®	5878	Sistema de cuatro canales. Apreciación: 0.1%
Electroválvulas	Líneas de hidrógeno y nitrógeno de entrada a la planta			Máximo: 1500 psig a 150 °F. Rango de operación [0-500] cc/min
Controladores de temperatura	Temperaturas del horno y de las mantas de calentamiento	WATLOW	96	Programables según tipo PI o PID.
Reóstato	Manta de calentamiento para 'loop' del cromatógrafo	STACO energy products, co	3PN1010	Entrada: 120 voltios Salida: 0-120/140V 50/60Hz
Panel de control	Temperatura, presión y flujos de hidrógeno y oxígeno a la entrada del SCD™.	SIEVERS®	Dual Plasma Controller	200 watts, 50/60 Hz, 115 voltios

TABLA 3.3

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS INDICADORES DE PRESIÓN
SELECCIONADOS PARA LA UNIDAD EXPERIMENTAL

SERVICIO	MARCA	ESPECIFICACIONES
Líneas de hidrógeno y nitrógeno de entrada a la planta	BOURDON	AISI316L [0-1600] psig
Línea de gases de salida de la planta	BOURDON	AISI316L [0-600] psig
Líneas de aire, hidrógeno y helio de baja presión	BOURDON	[0-300] psig
Línea de hidrógeno para el cromatógrafo	USGauge	[0-60] psig
Líneas de helio y aire para el cromatógrafo	USGauge	[0-200] psig

TABLA 3.4

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS MATERIALES SELECCIONADOS PARA EL
SISTEMA DE CALENTAMIENTO DE LA UNIDAD EXPERIMENTAL

MATERIAL	SERVICIO	MARCA	MODELO	ESPECIFICACIONES
Mantas de calentamiento	Alimentación de la carga	OMEGALUX™	SAM HTG TP	120 voltios 470 watts
	Salida de gases del reactor	OMEGALUX™		240 voltios 940 watts
	Salida de los cromatógrafos	BARNSTEAD/ THERMOLYNE		120 voltios 470 watts
	Sistema de inyección del GC-5890	BARNSTEAD/ THERMOLYNE	TP FG HVY	120 voltios 420 watts

TABLA 3.5

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS EQUIPOS SELECCIONADOS PARA EL SISTEMA DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL DE LA UNIDAD EXPERIMENTAL

EQUIPO	SERVICIO	MARCA	MODELO	ESPECIFICACIONES
Cromatógrafo de gases	Especiación de hidrocarburos	Agilent technologies	5890 Series II	Columna: GC-Al ₂ O ₃ Detector: FID Gas de arrastre: He
Cromatógrafo de gases	Análisis de azufrados	Agilent technologies	6890N	Columna para cromatografías de gases de alta resolución (HP-5) Detector: SCD
Interface multicanal	Conexión entre el 6890, el SCD y el software del computador	Agilent technologies	35900E	HP Jetdirect 400N, J4100A. 115/230 VAC 50-60 Hz. Máx of 135 watts
Detector de quimioluminiscencia de azufrados (SCD™)	Discriminación de compuestos azufrados	SIEVERS®	355	120 VAC, 50/60 Hz, 350 watts
Analizador de azufre por fluorescencia de rayos x	Analizador de azufre total en los productos de reacción	HORIBA	Sindie 7039	Powered by XOS. Sulfur in oil analyzer.

TABLA 3.6

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE DIVERSOS EQUIPOS SELECCIONADOS PARA LA CONSTRUCCIÓN DE LA UNIDAD EXPERIMENTAL

EQUIPO	SERVICIO	MARCA	MODELO	ESPECIFICACIONES
Filtros de humedad	Líneas de aire, hidrógeno y helio para el cromatógrafo	ALLTech		Tipo: drierita Presión máxima: 100 psig
Balanza analítica	Preparación de la carga por pesada	METTLER	3600	Apreciación: 0,01g
Back pressure	Línea de gases de salida de la planta	TESCOM Corporation		Regulación máxima: 1500 psig
Reguladores de presión	Líneas de alta presión de la planta	GROVE	16LHX	
Reguladores de presión	Líneas de baja presión, a la entrada de los cromatógrafos	LINDE union carbide		

3.1.2.2 Establecimiento del flujo de carga y volumen de catalizador utilizado

La forma y cantidad de catalizador a emplear, así como el procedimiento de carga del mismo, son factores determinantes para el establecimiento del estado físico de una unidad experimental. Debido a la naturaleza micro de la planta, se decidió utilizar un volumen de catalizador de 4,5 cc en forma de pellets, diluido en material inerte (vidrio de 0,5 mm de diámetro) en una relación

catalizador/inerte de 1:1. En el tope y el fondo del lecho catalítico se colocaron lechos del mismo vidrio; esto con la finalidad de mejorar la transferencia de calor en el lecho y obtener una mejor distribución de la carga, además de acomodar el lecho catalítico en la zona más isotérmica del reactor.

La selección del volumen de catalizador mencionado se basó en la geometría seleccionada para el reactor. De acuerdo a las dimensiones del reactor, anteriormente descritas, el mismo tiene un volumen total de 16,49 cc y una longitud de 21 cm, por lo que se seleccionó una longitud de 11,7 cm para el lecho catalítico, que resulta en un volumen de 9 cc, y debido a la dilución, finalmente el volumen de catalizador resultó ser 4,5 cc.

Al obtener el volumen citado de catalizador, queda un volumen restante en el reactor de 7,5 cc, por lo cual se procedió a cargar un volumen de inerte de 3,75 cc antes y después del lecho catalítico.

Es necesario resaltar que el termopar, empleado para monitorear la temperatura del lecho, se fijó en el centro del mismo, previo a la carga del reactor. Dicha carga se realizó con los volúmenes ya mencionados (ver figura 3.2), separando cada lecho con unas mallas de 90 micrones, de manera tal que se evitara la mezcla de los mismos. Igualmente, en las empacaduras de las bridas a la entrada y salida del reactor se colocaron mallas filtrantes de 70 micrones.

Cabe destacar que, durante el procedimiento de carga del reactor, los volúmenes de lechos de vidrio se prepararon en un cilindro graduado ya que las partículas del mismo permiten que éste se compacte y por lo tanto, se obtiene una buena medición del volumen. Por el contrario, para cargar los volúmenes de catalizador mencionados, fue necesario realizarlo por pesada, ya que el catalizador estudiado tiene forma de pellets y esto impide que el mismo se compacte para observar claramente el volumen en un cilindro graduado.

En el procedimiento de carga del lecho catalítico del reactor SHDS en la planta SAT, es importante tener en cuenta que el catalizador debe estar diluido con el inerte en la relación citada y, que dicha dilución no debe hacerse de manera convencional (diluyendo previo a la carga) debido a que el tamaño y forma del vidrio hacen que éste se segregue por gravedad a través de los canales que se forman del catalizador, y esto conduciría a resultados erróneos debido a que de esta manera el catalizador no queda diluido sino que se observan dos lechos separados. Por lo tanto, la manera que se encontró para que esto no ocurriese fue realizar el fraccionamiento de la carga del lecho catalítico; cargando el volumen total como fracciones alternadas de vidrio y catalizador.

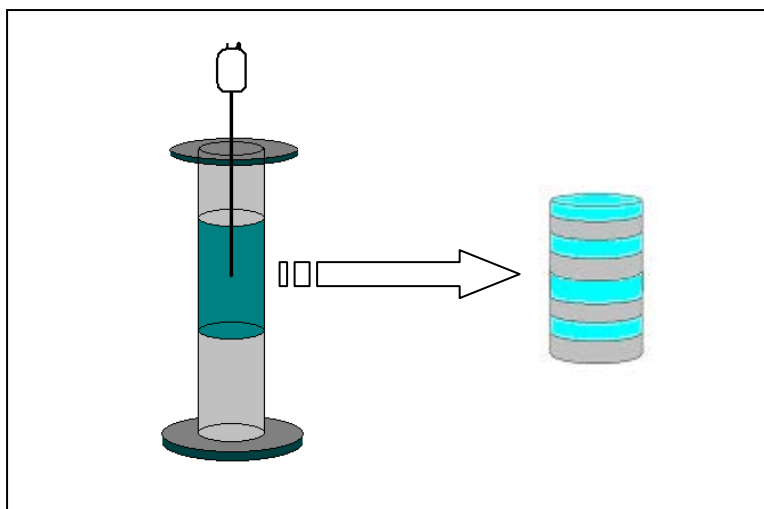


Figura 3.2. Esquema del procedimiento de carga del reactor de SHDS en la planta SAT

Por otro lado, una vez determinado el volumen de catalizador podría calcularse el flujo de carga a utilizar en la unidad experimental, ya que se tiene que el flujo de carga se determina a partir de la cantidad de catalizador cargado en el reactor y la velocidad espacial a operar en la planta, mediante la siguiente expresión:

$$F_{HC} = LHSV \times V_c \quad (I)$$

Donde:

F_{HC} : Flujo de carga a alimentar en el sistema; [cc/h]

LHSV: Velocidad espacial a operar en la planta; [h^{-1}]

V_c : Volumen de catalizador; [cc]

Debido a que en esta investigación se estudió la influencia tanto de la temperatura como de la velocidad espacial, no era posible fijar un flujo constante para toda la parte experimental sino que éste varía de acuerdo a la velocidad espacial requerida. Más adelante, en la tabla 3.11, se muestran los flujos de líquido estudiados.

Además de la cantidad de flujo de carga a alimentar en el sistema, fue necesario determinar el modo de operación tomando en cuenta que se quería representar un flujo continuo de tipo pistón. Como se mencionó en la revisión bibliográfica, entre los modos de operación en reactores trifásicos se encuentra el flujo cocorriente ascendente, también llamados reactores empacados o de burbujeo, donde la distribución de carga en la sección transversal es mejor que en los trickle-bed, en los cuales, para flujos bajos como los utilizados en la presente investigación, parte del catalizador puede no estar completamente mojado y producir aumentos incontrolados de temperatura a través del lecho. Por lo tanto, fue éste modo de operación el que se seleccionó para la planta de microreactividad estándar.

3.1.2.3 Elaboración de un diagrama de proceso representativo de la planta SAT

Previo a la construcción de la unidad experimental, se procedió a realizar un diagrama de instrumentación y tuberías de la misma, el cual se muestra en la figura 3.3.

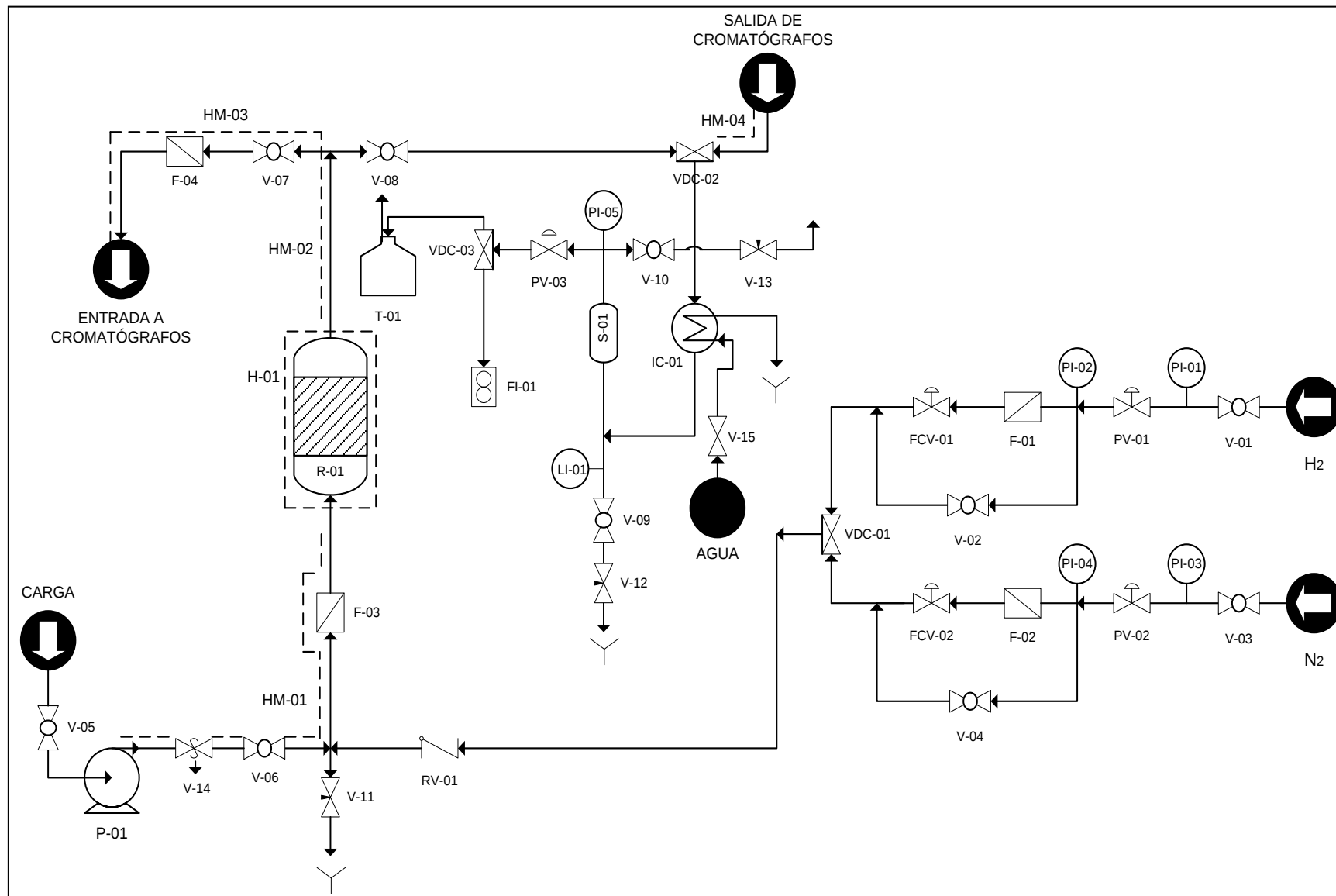


Figura 3.3. Diagrama de instrumentación y tuberías representativo de la planta SAT

3.2 Establecimiento de las condiciones de operación de la unidad experimental

Luego de construir la unidad experimental y realizar una revisión bibliográfica acerca de la influencia de las propiedades y características de la alimentación en los procesos de hidrodesulfuración selectiva de naftas, se llevaron a cabo una serie de actividades con la finalidad de definir las condiciones de operación de la planta. Dichas actividades se detallan a continuación:

3.2.1 Establecimiento de la carga utilizada

Para facilitar la interpretación de los resultados y la formulación de los modelos cinéticos se decidió utilizar una carga menos compleja que la real, esto es, una carga modelo.

Para la formulación de dicha mezcla sintética fue necesario tomar en cuenta varias consideraciones, tales como:

- Debía representar una nafta de conversión que simulara los productos del reactor de lecho de guarda ya que este no se incluiría en la estructura de la unidad experimental.
- Según un estudio previo realizado en el reactor de lecho de guarda, en una planta banco de los laboratorios de la RIG del Intevep, se determinó que en el mismo las olefinas terminales se convierten en olefinas internas mediante isomerización del doble enlace; es por ello que se toma en cuenta las olefinas internas como candidatos de esta familia para la carga a utilizar.
- Actualmente las tecnologías de SHDS son competitivas aproximadamente hasta 500 ppm de azufre en la carga si se utiliza una etapa y hasta 1500 ppm si se utilizan dos etapas. Siendo 1500ppm el alcance de la tecnología Selectfining ya que para cargas con una cantidad de azufre superior a esta se obtienen pérdidas de octanaje muy significativas. De ser necesario tratar cargas con contenido de azufre tan elevado, se debe emplear desulfuración profunda y para ello, el Intevep cuenta con el proceso ISAL.
- Una nafta de conversión proveniente del FCC generalmente contiene menos de 100 ppm de nitrogenados y entre 10 y 20 % de olefinas.

En base a dichas consideraciones, se decidió emplear la siguiente composición másica general para la mezcla sintética: 50% Aromáticos, 10% Naftenos, 20% Olefinas y 20% Parafinas, con 1500 wppm de azufrados y 50 wppm de nitrogenados. En las tablas 3.7 y 3.8 se describen en detalle las composiciones de cada uno de los componentes de la carga modelo.

TABLA 3.7

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS HIDROCARBUROS DE LA CARGA UTILIZADA EN LA UNIDAD EXPERIMENTAL

Tipo de hidrocarburo	Compuestos	Composición Másica (%)
Aromáticos	Tolueno	50
Naftenos	Metil-ciclohexano	10
Parafinas	n-heptano	20
Olefinas	4-metil-1-penteno	4
	2-metil-2-butenos	4
	Ciclo-hexeno	4
	1-octeno	4
	2-metil-1-hepteno	4

TABLA 3.8

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS COMPONENTES AZUFRADOS Y NITROGENADOS DE LA CARGA UTILIZADA EN LA UNIDAD EXPERIMENTAL

Tipo de compuesto	Compuestos	Concentración (wppm)
Azufrados	Benzotiofeno	250
	3-metil Tiofeno	1250
Nitrogenados	Ciclohexilamina	50

3.2.2 Preparación de la carga utilizada en las pruebas estandarizadas de actividad

Previo a preparar la mezcla sintética, fue necesario realizar una serie de cálculos para determinar la composición de cada uno de los compuestos a utilizar, ya que la establecida respecto a los contaminantes se refería a concentraciones de azufre como benzotiofeno (BTF), azufre como 3-metil tiofeno (3MTF) y de nitrógeno como ciclohexilamina (CHA). Por lo tanto, se realizó una conversión de concentraciones utilizando los factores gravimétricos correspondientes en cada caso para determinar la cantidad de dichos compuestos que sería necesaria para preparar una mezcla con las composiciones de contaminantes especificadas anteriormente.

A continuación, se muestran los valores mencionados.

TABLA 3.9

COMPOSICIONES MÁSICAS DE CONTAMINANTES REQUERIDAS PARA LA PREPARACIÓN DE LA CARGA MODELO

Compuesto		Composición másica requerida (%)	
		Respecto al contaminante	Respecto al compuesto
Azufre	como BTF	0,025	0,105
	como 3MT	0,125	0,383
Nitrógeno	como CHA	0,005	0,035

* Valores en negrita hacen referencia en la tabla siguiente

TABLA 3.10
COMPOSICIONES TEÓRICAS REQUERIDAS PARA LA
PREPARACIÓN DE LA CARGA MODELO

Compuesto	Composición másica (%)	Composición molar (%)
Tolueno	49,740	50,542
Metil ciclohexano	9,948	9,486
n-Heptano	19,896	18,589
4-metil-1-penteno	3,979	4,427
2-metil-2-buteno	3,979	5,312
Ciclohexeno	3,979	4,535
1-Octeno	3,979	3,320
2-metil-1-hepteno	3,979	3,320
Benzotiofeno	0,105	0,073
3-metil Tiofeno	0,383	0,363
Ciclohexilamina	0,035	0,033

Una vez obtenidas las composiciones másicas detalladas de cada uno de los componentes de la carga sintética en estudio, se preparó la misma mediante pesada con una balanza analítica y, posteriormente, luego de poner a punto los equipos de análisis, se realizó la caracterización de la misma para verificar que las composiciones fuesen las esperadas.

3.2.3 Puesta a punto de los equipos de análisis instrumental. *Análisis cualitativo*

La técnica utilizada para medir el azufre total (fluorescencia de rayos x) se realizó en un equipo que estaba operativo y, por lo tanto, no requirió realizar estudio alguno en el mismo sino realizar las mediciones necesarias cada vez que se obtenía producto de alguna condición.

Por el contrario, en los equipos GC-5890 y GC-6890N fue necesario realizar una serie de pasos para su puesta a punto.

A continuación, se describe el procedimiento seguido para poner a punto las técnicas de especiación de hidrocarburos y azufre discriminado en los equipos descritos anteriormente.

Especiación de hidrocarburos:

Debido a que la columna utilizada para la especiación de los hidrocarburos fue una columna completamente nueva (GC-Al₂O₃), fue necesario desinstalar la que estaba anteriormente para instalar la columna nueva en sus dos extremos (uno al inyector y el otro al detector). Posteriormente, se creó el método en el software del cromatógrafo para determinar las condiciones óptimas de separación en dicha columna para la carga modelo en estudio.

Además, fue necesario realizar un análisis cualitativo completo, donde se inyectaron uno a uno los componentes de la mezcla modelo para identificar los tiempos de retención respectivos y realizar así la tabla de calibración que el método utilizaría para la integración de los picos de los cromatogramas.

Este estudio fue realizado inyectando carga sintética de forma manual cada vez que se realizaba alguna modificación en los parámetros del inyector, el horno y la columna, hasta optimizar al máximo posible la resolución de los picos en los cromatogramas. El procedimiento llevado a cabo fue el siguiente:

- Se introdujeron las dimensiones de la columna nueva (30 m de longitud y 0,53 mm de diámetro interno) y se seleccionó el gas de arrastre a utilizar, que en este caso fue helio. Luego, se seleccionó el inyector a utilizar como el B porque fue donde se conectó la columna, esto tomando en cuenta que el cromatógrafo GC-5890 trae dos puertos de inyección. De igual modo, se seleccionó la operación interna de tipo flujo constante y la temperatura a la cual el programa calcularía los parámetros y variables necesarias.
- En la ventana que muestra los tipos de detectores que tiene instalado el cromatógrafo, se seleccionó el detector tipo FID (Flame Ignition Detector) y se activó el mismo, de modo tal, que al cargar el método se encendiera la

llama. Posteriormente, se seleccionó una de las dos señales disponibles (signal 2) para direccionar la señal de salida del detector FID mediante la cual se monitoreó el producto de detección.

- En la ventana de programación de las temperaturas, se establecieron los valores de temperatura tanto para el inyector como para el detector. En los parámetros del horno, se introdujo el tiempo de estabilización inicial del horno como 1 min, esto para que el horno asegurase la estabilidad de la temperatura inicial. Además, fue necesario establecer la temperatura máxima permisible en el horno en 205 °C por recomendaciones de diseño de la columna.
- En la programación del horno, se establecieron rampas de calentamiento a distintas tasas de variación de temperatura (ver figura 3.4) para así optimizar la separación de los compuestos en el análisis. Dichas rampas de calentamiento constan de una temperatura inicial de análisis, y luego de ello se establecieron varios niveles, los cuales representan las distintas rampas deseadas que, a su vez, constan cada una de la tasa de variación de temperatura, la temperatura a la cual llega ese nivel y el tiempo que tarda el horno en permanecer a dicha temperatura. La tendencia de los resultados obtenidos se muestra en la figura 3.5.

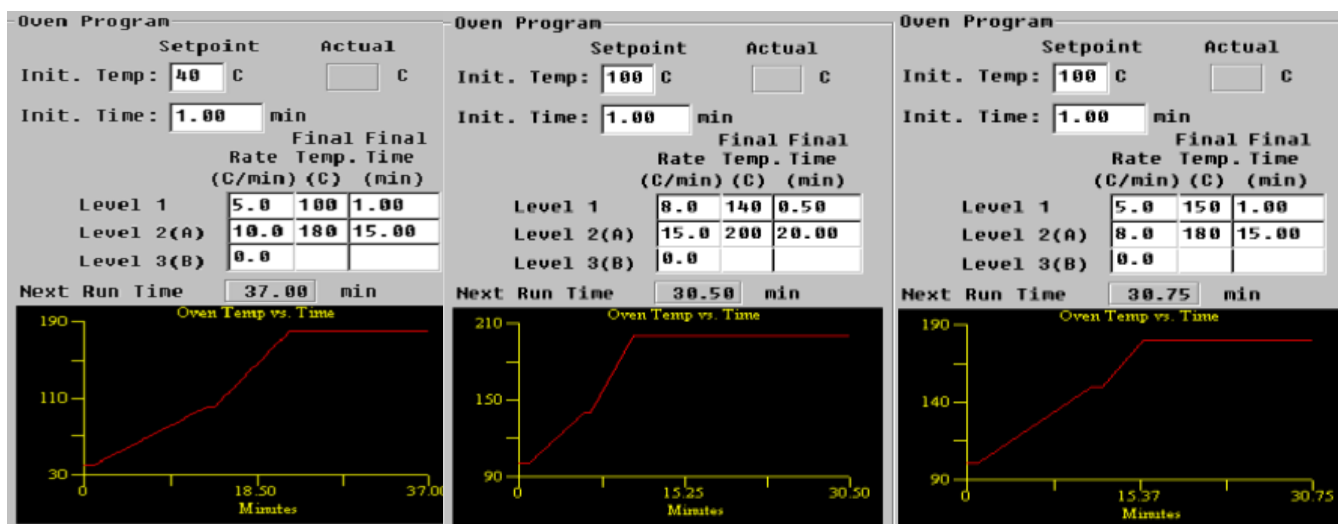


Figura 3.4. Rampas de calentamiento establecidas durante la optimización de la separación de los compuestos en el análisis cualitativo

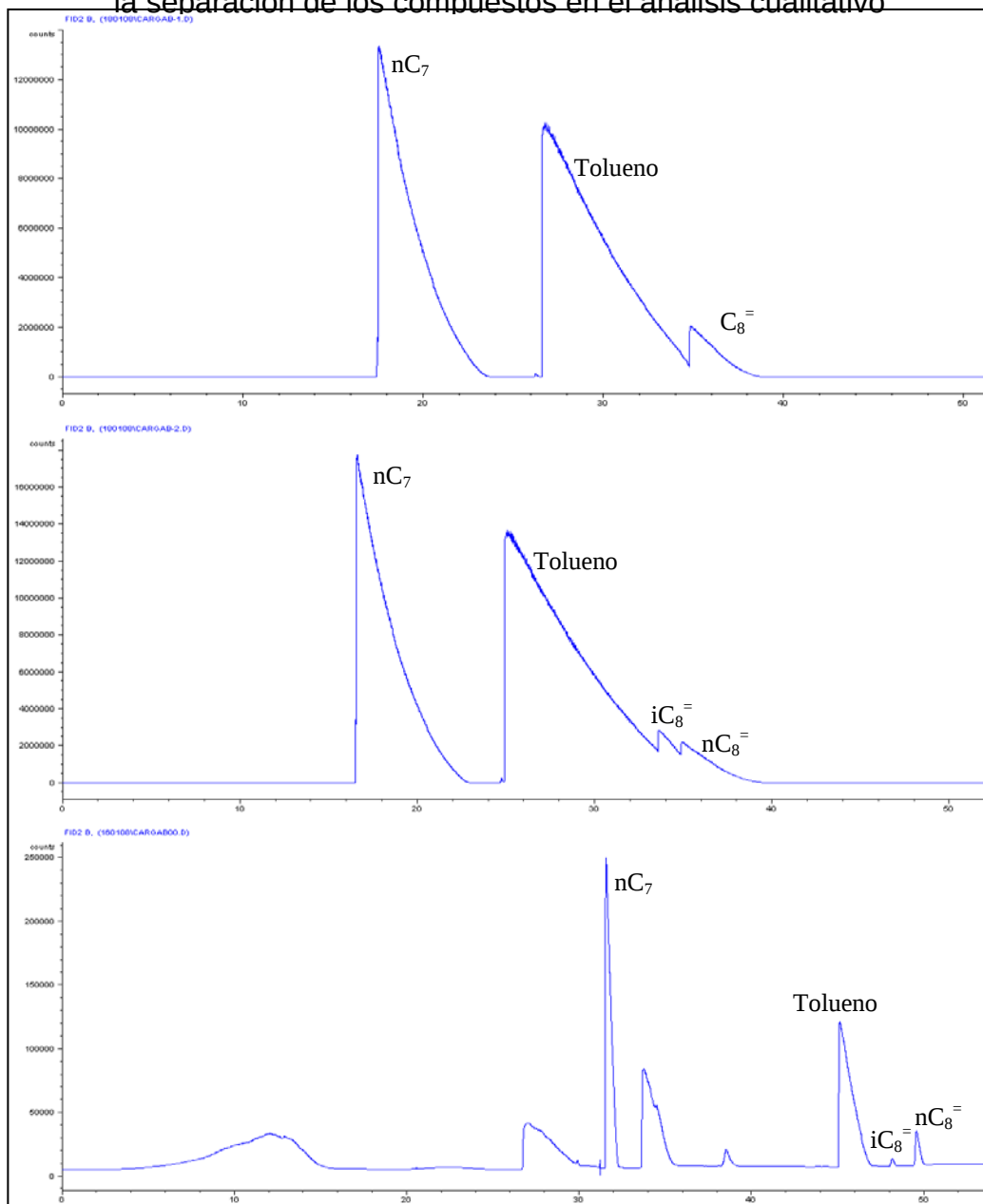


Figura 3.5. Variación de la resolución de los picos con las rampas de temperatura, durante el análisis cualitativo de la carga sintética inyectada de forma manual

- Una vez seleccionada la rampa de temperaturas que arrojó el tercer cromatograma presentado en la figura 3.5 (véase valores en la figura 3.4), se

procedió a realizar un estudio modificando la presión en el inyector hasta mejorar la señal de los picos y lograr identificar todos los compuestos de la carga sintética. Para ello, en la programación de la presión en el inyector, se establecieron distintas presiones de manera tal que mantuviese cierto flujo constante durante cada análisis. A mayor presión de inyección del gas de arrastre dentro de la columna, se observaba, como era de esperarse, mejor resolución de los picos, es decir, salían más angostos y juntos entre sí (ver figura 3.6).

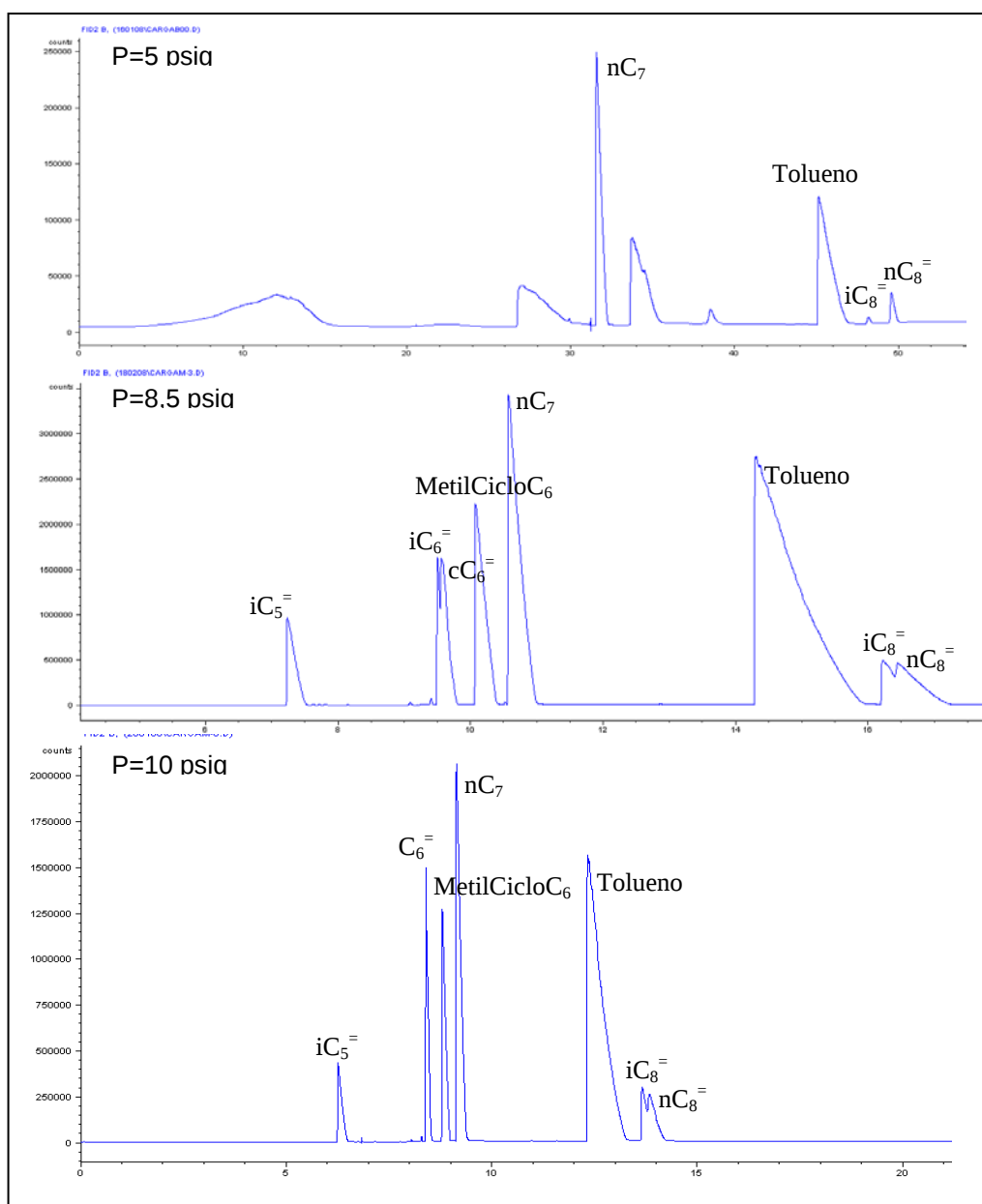


Figura 3.6. Variación de la resolución de los picos con la presión del inyector durante análisis cualitativo de la carga sintética inyectada de forma manual. Como se observa en la figura anterior, a una presión de 10 psig en el inyector se obtiene un flujo de gas tal que los picos salen mejor resueltos desde el punto de vista general, es decir, se observan más angostos y juntos entre sí. A pesar de esto, se puede observar que los dos picos correspondientes a las olefinas C_6^- que aparecían un poco separados a 8,5 psig se solaparon a 10 psig; además, en ésta última, se nota que tres de los picos salen muy juntos entre sí, lo que podría ocasionar que durante la inyección del producto de reacción, cuando se encontrase en operación, no se observasen algunos picos correspondientes a los productos de hidrogenación ya que éstos se solaparían con los reactantes. Por esta razón, se escogió una presión de 8,5 psig en el inyector ya que fue con dicho valor con el que se obtuvo mejor resolución en la columna Al_2O_3 sin sacrificar la identificación de los compuestos.

Cabe destacar que el cromatógrafo utilizado, para esta técnica de especiación de hidrocarburos, no disponía de sistemas automáticos y fue necesario mandar a realizarle una serie de ajustes que permitieran dicha acción para que fuese posible la manipulación del mismo por medio de un computador. A pesar de esto, el sistema de venteo-dilución no fue posible automatizarlo y por lo tanto, para establecer la dilución de la muestra se requirió de un medidor de flujo y de la manipulación de una válvula de venteo manual que contiene el equipo, esto hasta obtener una dilución de la muestra que ayudase a una buena resolución.

Azufre discriminado:

Como se mencionó anteriormente, la técnica utilizada para realizar las mediciones del azufre discriminado fue la quimioluminiscencia molecular y el equipo encargado de realizar dichas mediciones se encontraba acoplado a

un cromatógrafo de gases GC-6890N, el cual a su vez posee un equipo que realiza las inyecciones manuales de forma automática.

Inicialmente, fue necesario calibrar el equipo acoplado de manera tal que el factor de respuesta fuese apto para realizar las mediciones en el rango en que se trabajaría. Para ello, se cargaron en el inyector rotativo muestras patrón (disponibles en el laboratorio) en un rango comprendido entre los 500 y 2000 wppm de azufre y se programaron las inyecciones automáticas para que realizara 2 veces el análisis de cada una. A continuación, se muestran los resultados obtenidos junto con sus respectivas áreas de picos integradas a manera de ejemplo para un patrón de 1000 wppm:

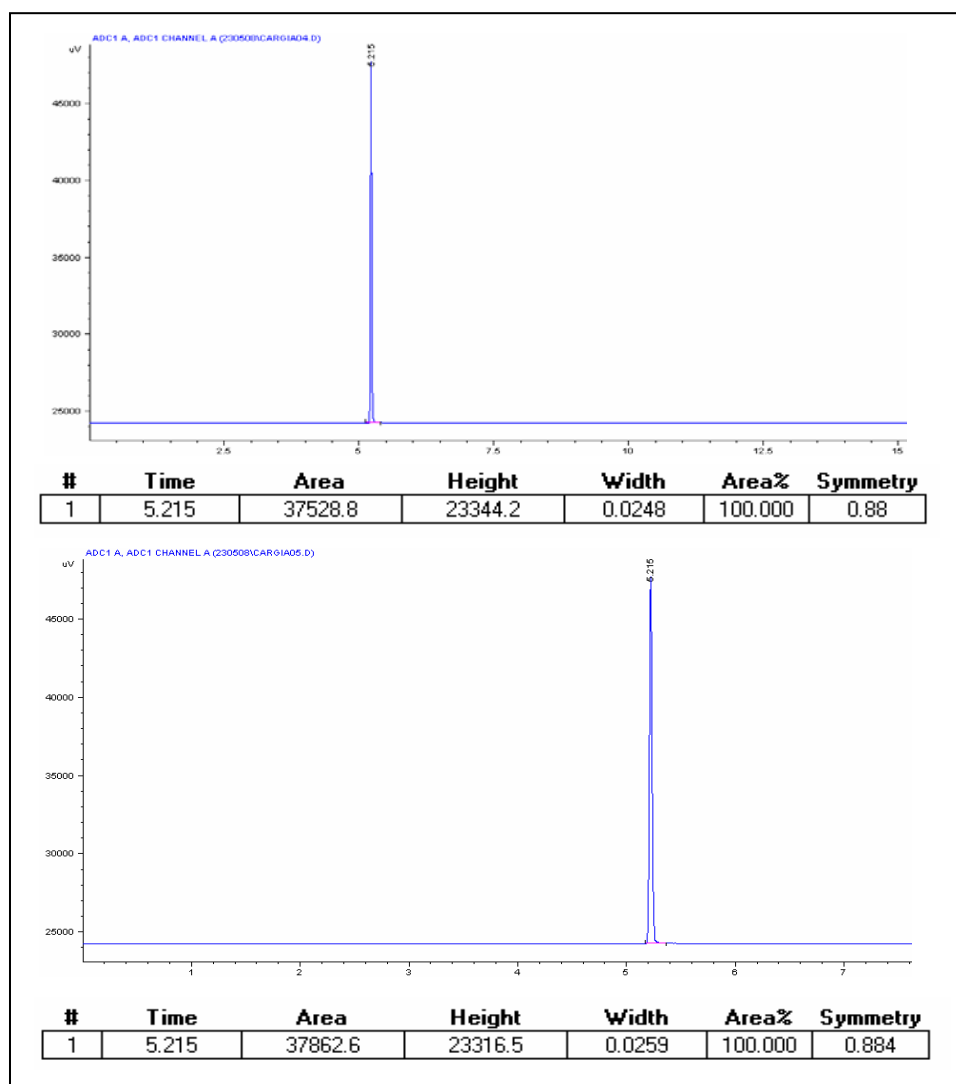


Figura 3.7. Análisis del factor de respuesta del equipo de quimioluminiscencia en inyecciones de muestras patrón de 1000 wppm de forma manual

Una vez que se obtienen los cromatogramas para todos los patrones requeridos, se integra el pico correspondiente al patrón y luego, con la concentración conocida y el área obtenida mediante la integración se determina un factor de respuesta correspondiente a dicha concentración. Luego se hace igual para los otros patrones y se determina el factor de respuesta promedio que pueda ser utilizado en un analito que este el rango de concentraciones con el cual se realizó la calibración del detector.

3.2.4 Establecimiento de las condiciones operacionales de la planta

Una vez definida la cantidad de catalizador y la carga a utilizar en el desarrollo experimental, se establecieron las condiciones de operación a las cuales se llevaría a cabo el desarrollo del mismo.

Por lo tanto, una vez construida la unidad experimental, fue necesario realizar un análisis de la situación planteada para identificar de esta manera la variable respuesta y las posibles fuentes de variación (factores tratamiento), para ello se basó en el desarrollo del modelo cinético mostrado en el capítulo V; resultando ser la velocidad de reacción la variable respuesta y, la temperatura y velocidad espacial los factores tratamiento.

Posteriormente, se escogió una regla de asignación de la unidad experimental a las condiciones de estudio, esto es, el “diseño experimental”. Según lo encontrado en la bibliografía, la forma tradicional que se utilizaba en la experimentación se basaba en variar los niveles de un factor, permaneciendo fijos los demás, aunque esta metodología presenta grandes inconvenientes debido a que es necesario un gran número de pruebas, además de tener un campo de validez muy restringido y de no ser posible estudiar la existencia de interacciones entre dos factores sobre la variable respuesta. Por lo cual resultaba inviable por problemas de tiempo y de costo debido a un consumo innecesario de reactivos. Esta inviabilidad conllevó a investigar acerca de las técnicas de diseño de experimentos que se basan en

estudiar simultáneamente los efectos de todos los factores de interés por ser más eficaces y proporcionar mejores resultados con un menor coste y tiempo, por lo cual se decidió realizar un diseño en escalera, tal como se muestra en la figura 3.8.

Previo a determinar el tamaño muestral, se realizó un análisis de los niveles a tomar en cuenta en la realización del experimento. En dicho análisis, se decidió que la presión de operación y la relación hidrógeno-carga (H_2/HC), se mantendrían constantes durante los experimentos ya que no eran variables de interés en el estudio cinético a realizar. El valor de la presión se estableció en 200 psig y, en el caso de la relación hidrógeno-carga, se tomó en cuenta un estudio realizado en el Intevep a escala banco y escala piloto, donde se determinó que no existe variación significativa en el porcentaje de HDS/HyD (relación entre desulfuración e hidrogenación de olefinas) en un rango comprendido entre 250 y 450 nV/V. Por lo tanto, se seleccionó 350 n V/V debido a que en dicho valor se asegura el exceso de hidrógeno requerido para la reacción y se fijaban porcentajes de abertura manejables de la electroválvula que controla dicho flujo (ver figura 3.9).

Por el contrario, la temperatura de reacción y la velocidad espacial se escogieron como variables de interés en la investigación. Esto se justifica ya que la temperatura, tal como lo indica la expresión de Arrhenius, influye en el comportamiento cinético de las reacciones así como el tiempo de residencia de los reactantes en el lecho catalítico influye significativamente en las velocidades de reacción. Para la selección de los niveles de dichos factores, a establecer para la investigación, se basó en los rangos establecidos por el diseño de la tecnología Selectfinning ya que era lo que se quería representar; tomando en cuenta que la unidad experimental sería a escala micro. Finalmente, las condiciones de operación seleccionadas fueron las siguientes:

- Presión de operación: 200 psig.
- Relación H_2/HC : 350 nV/V.

- Velocidad espacial: 0,5, 1,5, 4,5 y 13,5 h^{-1} .
- Temperatura: 265, 280 y 295 $^{\circ}\text{C}$.

Con los factores tratamiento y sus niveles seleccionados, se procedió a realizar el diseño experimental en escalera, tal como se muestra en la siguiente figura:

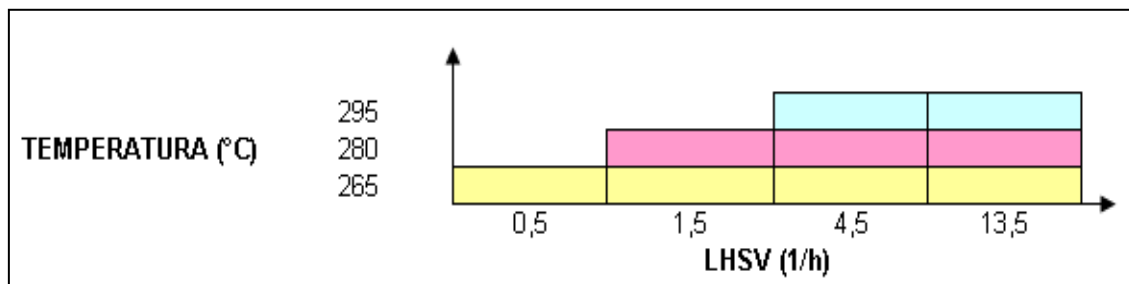


Figura 3.8. Diseño experimental realizado en la planta SAT

A continuación, en la tabla 3.11, se muestran los experimentos realizados provenientes de diseño experimental mostrado.

TABLA 3.11

VALORES OPERACIONALES EN BASE AL DISEÑO EXPERIMENTAL
REALIZADO PARA LLEVAR A CABO LA INVESTIGACIÓN

Experiencia N°	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	LHSV (h^{-1})	Flujo de carga (cc/h)	Flujo de H_2 (cc/min)
1	295	4,5	20,25	118,125
2		13,5	60,75	354,375
3	280	13,5	60,75	354,375
4		4,5	20,25	118,125
5		1,5	6,75	39,375
6	265	13,5	60,75	354,375
7		4,5	20,25	118,125
8		1,5	6,75	39,375
9		0,5	2,25	13,125

Una vez seleccionado el diseño experimental, las condiciones de operación y los equipos de análisis de producto; se realizaron unos cálculos para poner a punto la parte física de la unidad experimental. Estos cálculos se realizaron debido a que las válvulas disponibles en el sistema de inyección en línea del cromatógrafo 5890 no pueden tolerar más de 300 psig y 250°C. Además, pese a esta limitación, tenían que soportar la temperatura a la salida del reactor, razón por la cual era importante calcular la temperatura máxima de salida en el reactor considerando la composición de la mezcla alimentada, el flujo de hidrógeno, la presión de operación y la relación H_2/HC .

Para ello, se realizó una simulación con el programa PRO/II del proceso de mezclado de los reactantes para estimar el punto de rocío de la mezcla a la salida del reactor, el cual sería la temperatura a la cual se debía mantener toda la línea de salida del proceso, así como las líneas de entrada-salida a los cromatógrafos para mantener completamente vaporizada la mezcla producto, lo cual era un requerimiento indispensable.

La simulación descrita se realizó utilizando la ecuación cúbica de estado de Peng-Robinson (1976) debido a que la regla de mezclado (función 'alpha') concebida en dicha ecuación, fue determinada para cuadrar con los datos de las presiones de vapor de los hidrocarburos y, por lo tanto, describe acertadamente el comportamiento de dichas sustancias.

Los resultados obtenidos para un rango de presión entre 150 y 300 psig se muestran a continuación:

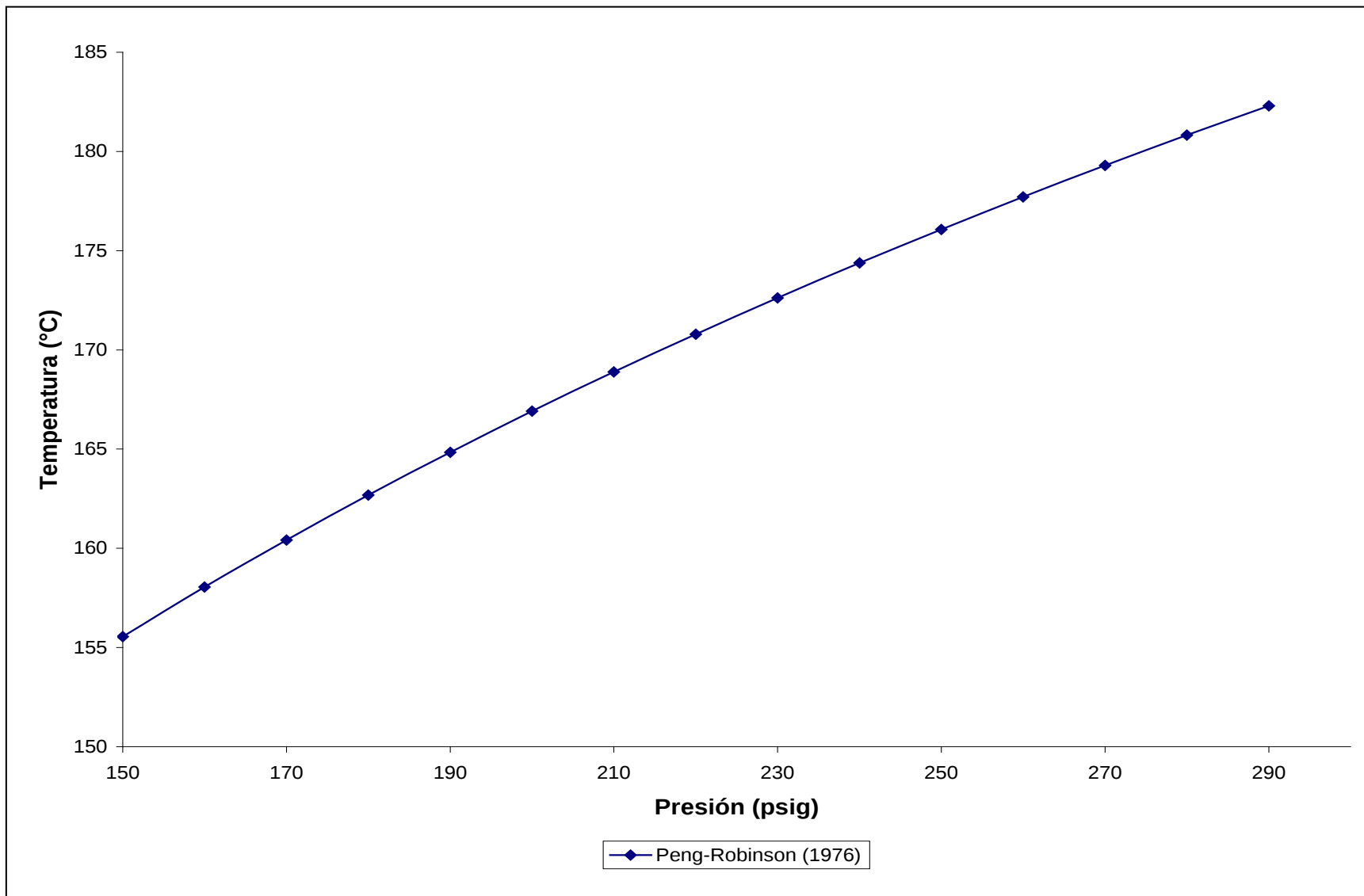


Figura 3.9. Curva de descripción del punto de rocío de la mezcla alimentada al sistema en la unidad experimental.

De acuerdo a los resultados de la simulación, para la presión de operación establecida en el desarrollo experimental (200psig) el punto de rocío de la mezcla es 166,91°C. Lo cual aseguró que las válvulas del sistema de inyección soportarían la temperatura requerida para mantener vaporizada la mezcla.

Debido a dicha necesidad de mantener siempre el producto completamente vaporizado, se necesitó instalar unas mantas de calentamiento en todas las líneas de la unidad experimental por donde realizaría el recorrido el producto hasta llegar al visor LI-01, y luego conectarlas a un panel de control. Igualmente, para evitar que la carga llegase fría al reactor y produjera un choque térmico, ya que el mismo estaría a la temperatura de operación (265 a 295 °C), se decidió instalar también una manta de calentamiento en la línea de alimentación líquida.

3.3 Puesta a punto de la unidad experimental

La técnica utilizada para medir el azufre total (fluorescencia de rayos x) se realizó en un equipo que estaba operativo y, por lo tanto, no requirió realizar estudio alguno en el mismo sino realizar las mediciones necesarias. Igualmente. Por el contrario, en los equipos GC-5890 y GC-6890N fue necesario realizar una serie de pasos para su puesta a punto en la unidad experimental una vez que los mismos se acoplaron en línea con la planta.

La puesta a punto de los equipos, realizada durante el análisis cualitativo con inyecciones manuales fue a presión ambiente y, en los análisis en línea, la inyección a los cromatógrafos proviene del producto de reacción a las condiciones de operación, donde la presión es 200 psig; por lo tanto, resultaba de carácter necesario realizar la puesta a punto con los equipos una vez acoplados a la unidad experimental. Para ello, se decidió realizar lo que se denominó un blanco; el cual consistió en cargar el reactor con un lecho de cerámica (inerte) para realizar inyecciones en línea con la carga modelo, a las condiciones de operación, de

manera tal que se asegurase que la inyección a los cromatógrafos era completamente representativa de lo que se estaba inyectando al sistema, ya que se conocía perfectamente la composición de cada uno de los compuestos en la carga. Esto no hubiese sido posible con el reactor cargado con el catalizador, ya que al ocurrir reacción varían las composiciones y no se podría estudiar si la inyección era representativa de lo ocurrido en el reactor.

Por otro lado, las electroválvulas instaladas en las líneas de alimentación de gases al sistema poseen un panel de control mediante el cual sólo se regula el porcentaje de abertura de las mismas. Por esta razón, era necesario realizar una curva de calibración para determinar los porcentajes necesarios a establecer en el panel para obtener un determinado flujo volumétrico; y se decidió realizarla durante el blanco mencionado anteriormente debido a que durante la operación de la unidad experimental, donde ocurre reacción, no sería posible realizar dicha calibración ya que el flujo volumétrico medido a la salida de los gases no sería representativo del gas que la electroválvula estuviese dejando pasar.

El procedimiento llevado a cabo durante el blanco fue el siguiente:

3.3.1 Calibración de las electroválvulas de gases

El porcentaje de abertura de las electroválvulas depende de la diferencia de presión que exista entre la entrada a la válvula y la presión de la planta. Es decir, a 200 psig de presión en la planta y a un mismo porcentaje de abertura establecido en el panel, si la presión de entrada a la válvula es 300 psig no se obtiene el mismo flujo que si la presión fuese 1000 psig (generalmente del banco de gases de alta presión), por lo tanto, mediante los reguladores de presión PV-01 y PV-02 se estableció una presión de 300 psig de entrada a las electroválvulas; considerando que la presión de operación de la planta sería 200 psig.

Una vez presurizada la planta y establecidas dichas presiones de entrada, se encendió el panel de control de electroválvulas y se siguió el siguiente procedimiento para cada una de ellas:

- Inicialmente, se direccionó la VDC-03 hacia la bureta FI-01 y la VDC-01 de manera tal que circulase el gas de la electroválvula a calibrar.
- Se colocó el panel en el canal correspondiente. Cabe destacar, que a pesar de que el panel de control dispone de 4 canales para distintas electroválvulas, en el trabajo eléctrico realizado se instalaron sólo dos electroválvulas, la de hidrógeno en el canal 1 y la de nitrógeno en el canal 2.
- Se procedió a incrementar el porcentaje de abertura prudencialmente, dejando tiempo suficiente en cada uno para que estabilizara. Posteriormente se medía cinco veces el flujo volumétrico, de manera tal que asegurase la estabilidad del mismo y sacar así un promedio.

Los datos experimentales obtenidos y sus curvas correspondientes se muestran a continuación:

TABLA 3.12
DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS DURANTE LA CALIBRACIÓN DE
LA ELECTROVÁLVULA DE NITRÓGENO

Abertura (%)	Tiempo (s)	Flujo volumétrico (cc/min)	Flujo volumétrico promedio (cc/min)
8,0	17,32	34,64	34,74
	17,40	34,48	
	17,24	34,80	
	17,16	34,97	
	17,24	34,80	
10,0	13,03	46,05	46,05
	13,07	45,91	
	13,02	46,08	
	13,00	46,15	
	13,02	46,08	
20,0	6,04	99,34	98,98
	6,03	99,50	
	6,08	98,68	
	6,09	98,52	
	6,07	98,85	
30,0	3,91	153,45	152,06
	3,96	151,52	
	3,99	150,38	
	3,96	151,52	
	3,91	153,45	
40,0	2,91	206,19	205,34
	2,93	204,78	
	2,91	206,19	
	2,95	203,39	
	2,91	206,19	
50,0	2,31	259,74	254,12
	2,34	256,41	
	2,33	257,51	
	2,44	245,90	
	2,39	251,05	
60,0	1,83	327,87	317,58
	1,90	315,79	
	1,88	319,15	
	1,94	309,28	
	1,90	315,79	

TABLA 3.12

DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS DURANTE LA CALIBRACIÓN DE LA ELECTROVÁLVULA DE NITRÓGENO (CONTINUACIÓN)

Abertura (%)	Tiempo (s)	Flujo volumétrico (cc/min)	Flujo volumétrico promedio (cc/min)
70,0	1,63	368,10	367,23
	1,65	363,64	
	1,61	372,67	
	1,63	368,10	
	1,65	363,64	
80,0	1,47	408,16	411,54
	1,46	410,96	
	1,44	416,67	
	1,46	410,96	
	1,46	410,96	
90,0	1,30	461,54	468,88
	1,31	458,02	
	1,26	476,19	
	1,26	476,19	
	1,27	472,44	

TABLA 3.13

DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS DURANTE LA CALIBRACIÓN DE LA ELECTROVÁLVULA DE HIDRÓGENO

Abertura (%)	Tiempo (s)	Flujo volumétrico (cc/min)	Flujo volumétrico promedio (cc/min)
8,0	17,09	35,11	35,24
	17,02	35,25	
	17,08	35,13	
	17,00	35,29	
	16,95	35,40	
10,0	13,27	45,21	45,72
	13,12	45,73	
	13,06	45,94	
	13,05	45,98	
	13,12	45,73	
20,0	6,61	90,77	91,05
	6,59	91,05	
	6,52	92,02	
	6,60	90,91	
	6,63	90,50	

TABLA 3.13
DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS DURANTE LA CALIBRACIÓN DE
LA ELECTROVÁLVULA DE HIDRÓGENO (CONTINUACIÓN)

Abertura (%)	Tiempo (s)	Flujo volumétrico (cc/min)	Flujo volumétrico promedio (cc/min)
30,0	4,29	139,86	138,97
	4,24	141,51	
	4,31	139,21	
	4,37	137,30	
	4,38	136,99	
40,0	3,27	183,49	181,83
	3,35	179,10	
	3,29	182,37	
	3,31	181,27	
	3,28	182,93	
50,0	2,66	225,56	227,47
	2,64	227,27	
	2,58	232,56	
	2,65	226,42	
	2,66	225,56	
60,0	2,14	280,37	278,82
	2,16	277,78	
	2,13	281,69	
	2,16	277,78	
	2,17	276,50	
70,0	1,88	319,15	322,67
	1,88	319,15	
	1,81	331,49	
	1,84	326,09	
	1,89	317,46	
80,0	1,68	357,14	364,13
	1,64	365,85	
	1,63	368,10	
	1,63	368,10	
	1,66	361,45	
90,0	1,41	425,53	408,98
	1,49	402,68	
	1,47	408,16	
	1,45	413,79	
	1,52	394,74	

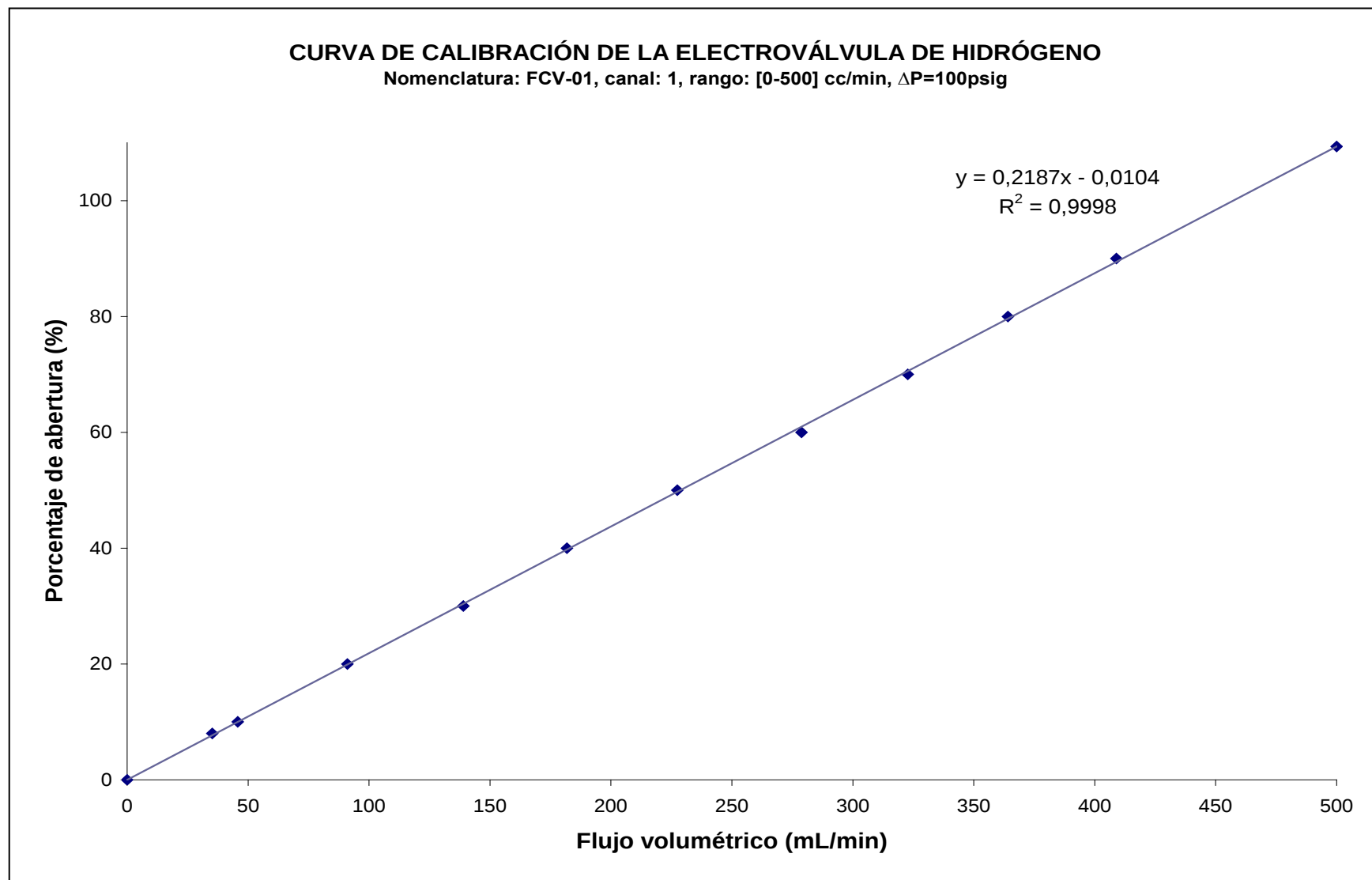


Figura 3.10. Curva de la calibración de la electroválvula de hidrógeno para un $\Delta P=100$ psig

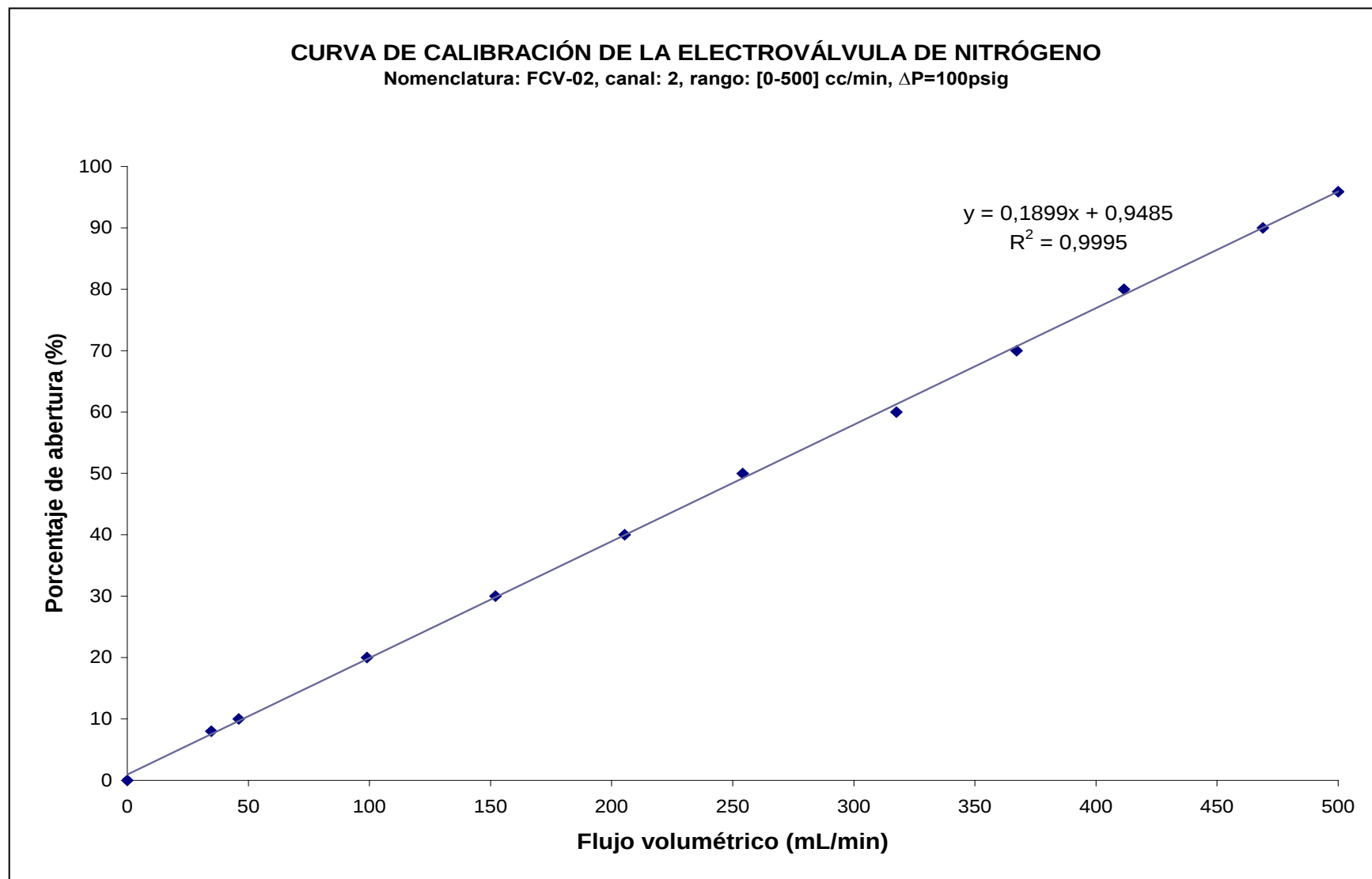


Figura 3.11. Curva de la calibración de la electroválvula de nitrógeno para un $\Delta P=100$ psig

3.3.2 Verificación del calentamiento de las mantas

Inicialmente, era necesario asegurar el correcto funcionamiento de las mantas de calentamiento, puesto que la temperatura es un factor sumamente determinante en el proceso en estudio. Para ello, se realizó una simulación del calentamiento inicial en condición de operación, programando rampas de calentamiento en los controladores hasta la temperatura deseada en cada línea, de manera tal de asegurarse tanto de que la comunicación entre los sistemas de control y las mantas fuese la adecuada, como que las temperaturas de las mismas llegasen al valor de la temperatura preestablecida en el controlador (set point).

3.3.3 Estandarización de los análisis cromatográficos

Especiación de hidrocarburos:

Durante el procedimiento llevado a cabo para conseguir el método que permitiese la mejor resolución de los picos de los compuestos, surgieron varios inconvenientes; siendo el principal de ellos, que el área de los picos era muy grande, por lo que el área total obtenida era excesivamente grande (por el orden de 10^{10}), razón por la cual se decidió explorar la manera de inyectar menos cantidad de muestra. Cabe resaltar que esto no ocurría con las inyecciones realizadas de forma manual, ya que de esta manera, se controlaba la cantidad de muestra a inyectar ($0,4 \mu\text{L}$), además de que el analito se inyectaba en fase líquida homogénea; por lo tanto, al realizar las inyecciones en línea, además de estar completamente vaporizada la mezcla, esta se encontraba a la presión de operación de la planta, lo que por la ley de gases ideales nos mostraba claramente que el problema observado con la cantidad tan grande de área era porque se estaba inyectando mucha muestra.

Para solucionar este problema, se modificó el loop del sistema de inyección, realizando uno tan pequeño como lo permitía la válvula y luego se realizó una inyección en línea, obteniéndose que el área mejoraba (área total= 10^9).

De igual manera, se modificó poco a poco la relación de dilución de la muestra, realizando análisis cada vez que ésta se variaba; obteniendo una mejoría más significativa, ahora el área total estaba por el orden de 10^7 .

El otro inconveniente presentado fue que los resultados de las inyecciones en línea durante el blanco, mostraban una acumulación de los pesados, es decir, la concentración de los compuestos C_7+ aumentaba; lo que traía como consecuencia la disminución de las composiciones de los más livianos. Esto llevó a concluir que podría ser por problemas de condensación, ya que como se mencionó anteriormente, era necesario mantener todas las líneas a una temperatura por encima de la temperatura de rocío y, en el sistema de inyección esto no se aseguraba completamente. La manera que el programa permitía calentar el sistema de inyección era incrementando la temperatura del auxiliar (placa sobre la cual estaba la válvula de inyección) y ésta tenía un máximo permisible de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ por diseño; por lo tanto, no era posible incrementar automáticamente esta variable para asegurar la vaporización de la muestra. Esta suposición se comprobó conectando un termopar al loop del sistema de inyección y monitoreándolo en un indicador de temperaturas mientras se realizaba otra corrida, observándose que el mismo indicaba $146\text{ }^{\circ}\text{C}$ y comprobando así la teoría planteada.

Debido a dicha situación, se decidió instalar una manta de calentamiento delgada que permitiese arropar todas las pequeñas tuberías pertenecientes al sistema de inyección, siendo el mayor interés lograr que la temperatura del loop estuviese por encima de la requerida para evitar el inconveniente.

Para el control de la temperatura se instaló un termopar dentro de la manta mencionada, ésta se conectó a un reóstato, y éste a su vez al indicador de temperaturas, mediante el cual se monitoreaba la misma, variando el porcentaje de salida del reóstato hasta observar en el indicador una temperatura superior a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Posterior a dicha modificación del sistema, se realizó nuevamente un blanco, durante el cual se observó que las concentraciones de todos los compuestos permanecían iguales al patrón

realizado con la inyección de la carga modelo de forma manual, lo cual indicaba que el problema de condensación ya se había resuelto.

Una vez que las áreas eran aceptables y las concentraciones obtenidas en el blanco eran representativas de la carga alimentada, se decidió el procedimiento para el monitoreo de la planta, el cual se basó en medir el flujo de gas a la salida, controlar las temperaturas de las mantas y del reactor, además de los análisis cromatográficos en línea. La hoja de experiencias, donde se realizaba el seguimiento de dichas variables, se muestra en el apéndice A.

Finalmente, a partir de todo el procedimiento cualitativo y cuantitativo llevado a cabo en el GC-5890 se crearon y optimizaron dos métodos de análisis, uno para la inyección de la muestra de manera manual (SAT-M) y otro para la inyección en línea (SAT-L). La descripción de dichos métodos se muestra en el apéndice A.

Discriminación de azufre:

En ésta técnica, el inconveniente encontrado no fue la resolución de los picos, ya que como se mencionó anteriormente cuando se seleccionó la técnica, el equipo se caracteriza por presentar excelente resolución y sensibilidad. Pese a esto, durante el procedimiento llevado a cabo para poner a punto el equipo una vez acoplado en línea con la planta se observó que la intensidad de los picos (señal del detector) disminuía significativamente entre una y otra inyección, lo cual daba indicio de la pérdida de sensibilidad del detector.

En asesorías con técnicos especialistas en el área, se consiguió que el detector de este equipo necesita que cada cierto tiempo se le realice un procedimiento de regeneración al tubo que éste contiene, lo cual requería repetir el procedimiento de calibración puesto que el factor de respuesta del equipo se modifica con la regeneración. Por ello, se decidió regenerar el tubo

y posteriormente se realizaron nuevamente una serie de inyecciones en línea durante el blanco. A pesar de esto, se volvía a observar el mismo fenómeno cada vez que se realizaba todo el procedimiento de regeneración-inyecciones en línea.

Este fenómeno no ocurría tan frecuentemente cuando las inyecciones se realizaban de forma manual, sólo se requería de la regeneración luego de una gran cantidad de inyecciones; y dicho comportamiento fue confirmado por los especialistas. Por lo tanto, se concluyó que el equipo, con el sistema de inyección que posee, no puede ni debe operar en línea con una planta que se encuentra a alta presión (200 psig) ya que posiblemente el tubo del detector se obstruye con la cantidad de muestra que llega a éste y, por esta razón se observa la disminución de la señal.

Debido a lo anteriormente expuesto, se decidió no utilizar el equipo de quimioluminiscencia en línea con la planta, ya que no se tendría certeza durante la operación si la señal que éste indicaba era representativa del producto de reacción o era por la obstrucción del detector, justificándose en que no es razonable realizar un procedimiento de regeneración del detector cada una o dos inyecciones en línea, puesto que la unidad experimental empleada está a escala micro y esto implicaría una pérdida de tiempo absurda además de no querer sacrificar la exactitud necesaria en este tipo de mediciones a nivel de trazas.

En la figura 3.11, se muestran dos cromatogramas donde se observa la correcta elucidación de los picos para ambos compuestos pese a que las áreas no permanecían iguales a pesar de ser inyecciones realizadas durante un blanco.

Finalmente, se decidió recoger muestras al cerrar los balances en la planta en cada condición experimental y luego enviarlas a un equipo técnico de química analítica de la gerencia de laboratorios generales del mismo Intevep, quienes realizan mediciones de azufre discriminado. Aunque igualmente se presentaban dudas acerca de la certeza de dichos resultados ya que la técnica no se realizaría bajo las mismas condiciones.

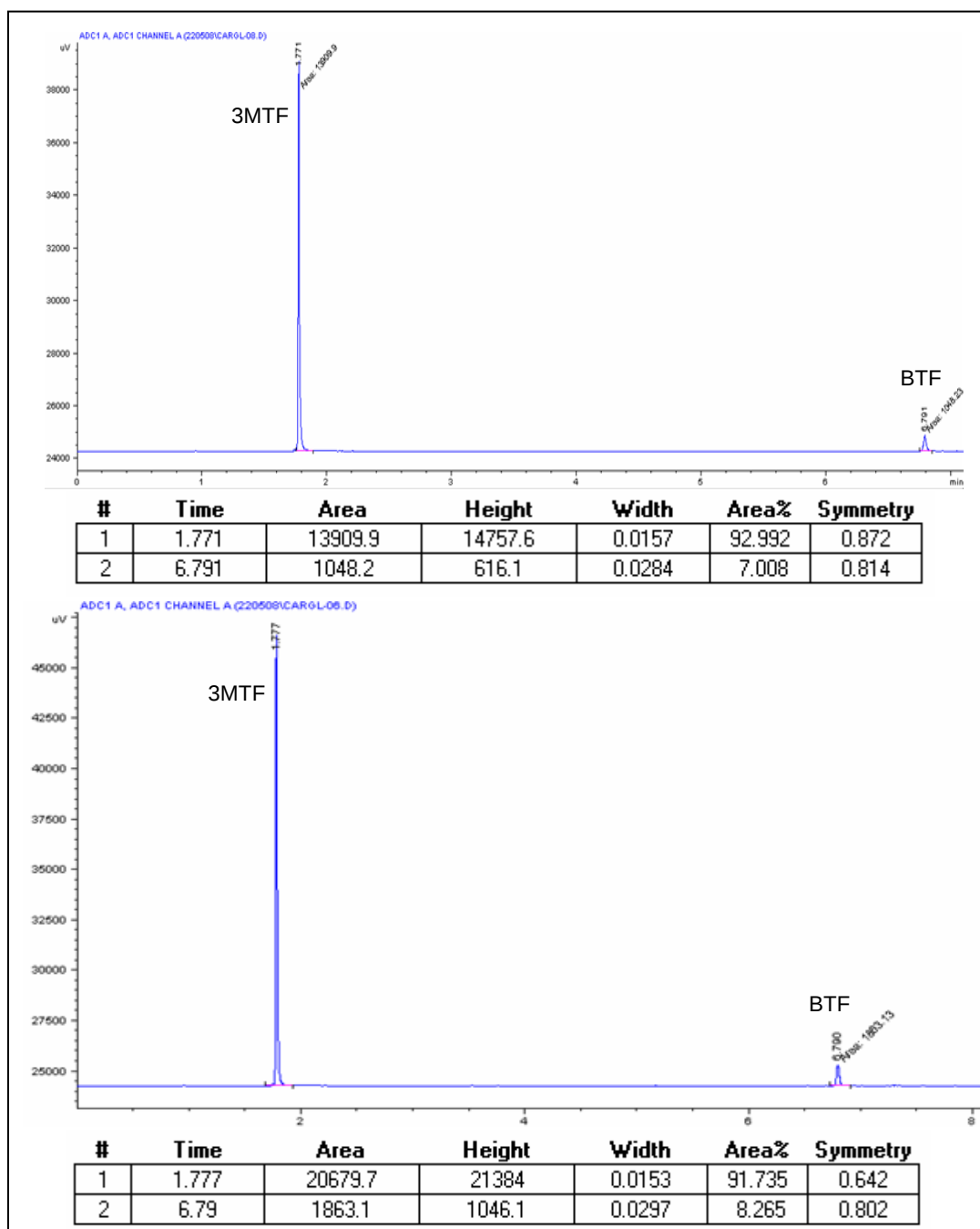


Figura 3.12. Cromatogramas obtenidos en mediciones con la técnica de quimioluminiscencia en inyecciones en línea realizadas durante un blanco

3.4 Formulación del modelo matemático de SHDS para la carga modelo seleccionada en la unidad experimental construida

Con la finalidad de describir la cinética del proceso de SHDS de este tipo de naftas de alto contenido olefínico, se formuló un modelo matemático para la carga sintética seleccionada adecuado a la unidad experimental, es decir, que dependiese de las características de la carga y del reactor de lecho fijo empleado.

Para la formulación y el desarrollo de dicho modelo microcinético, fue necesario realizar una revisión bibliográfica profunda acerca de las reacciones heterogéneas, los tipos de modelación cinética en sistemas catalíticos, modelos matemáticos y tipos de flujos en reactores trifásicos, y las reacciones globales involucradas en procesos de hidrodesulfuración selectiva. Así mismo, se investigó en la bibliografía los avances acerca de los posibles sitios activos en este tipo de procesos de HDS y de las posibles vías de reacción planteadas tanto para las reacciones de desulfuración de compuestos azufrados como para la hidrogenación de olefinas, esto con el fin de elucidar un mecanismo para la formulación del modelo matemático, incluyendo la recombinación hacia mercaptanos, de lo cual no existen aún mecanismos planteados ni estudios microcinéticos. En el capítulo IV, se describe detalladamente el procedimiento llevado a cabo para tal fin.

3.5 Ejecución de las pruebas experimentales necesarias para evaluar la actividad de SHDS en la planta SAT con el catalizador comercial de la tecnología Selectfining

Con el fin de evaluar la actividad del catalizador S200 en la hidrodesulfuración selectiva de la nafta de conversión seleccionada, se empleó la unidad experimental construida y, para la ejecución de las pruebas experimentales, se llevó a cabo el desarrollo experimental citado en la tabla 3.11 cuyo procedimiento se describe en detalle en el manual de operación de la planta (apéndice A).

Cabe destacar, que previo a la realización del desarrollo experimental fue necesario realizar una serie de pasos, los cuales se describen a continuación:

3.5.1 Activación del lecho catalítico

Puesto que el catalizador utilizado se carga al reactor en su forma oxidada, y se conoce que la fase activa para las reacciones de HDS es la forma sulfurada, el lecho catalítico debe ser sometido a una etapa de activación antes de iniciar la operación. Previo a esta activación, debe escogerse y prepararse la mezcla presulfurante a utilizar.

Comúnmente esta mezcla se prepara dopando con algún agente presulfurante a una nafta virgen hidrotratada, lo cual no podría realizarse en esta planta debido a que la carga utilizada no es una carga real sino sintética y, de utilizarse nafta para presulfurar se contaminaría la unidad experimental. Por esta razón, se decidió que el protocolo de presulfuración se modificaría para esta planta en particular, preparando una mezcla presulfurante que utilizara algún solvente puro en vez de nafta. Dicho solvente se escogió sería el n-heptano por estar contenido en la carga sintética y no ser tan peligroso como el tolueno que es el solvente principal de la misma.

El agente presulfurante utilizado para dopar el n-heptano fue dimetil disulfuro (DMDS), agregándose una cantidad tal que se obtuviese una concentración de 20000 wppm (2%) de azufre.

La razón por la cual se escoge el DMDS como agente presulfurante es debido a que su temperatura de descomposición catalítica es una de las más bajas en comparación con otros agentes presulfurantes disponibles, como el etilmercaptano, metilmercaptano, dimetilsulfuro y el tiofeno. Es necesario tomar en cuenta esta temperatura puesto que es aquella a la cual el agente se descompone formando H_2S , el cual es el componente que provoca la sulfuración de los sitios metálicos del catalizador.

En la figura 3.13 se muestra la relación entre la temperatura y la descomposición catalítica de varios agentes presulfurantes con catalizadores tipo CoMo, en ella se observa la razón por la cual en PDVSA-Intevep es muy utilizado el CS_2 y el DMDS.

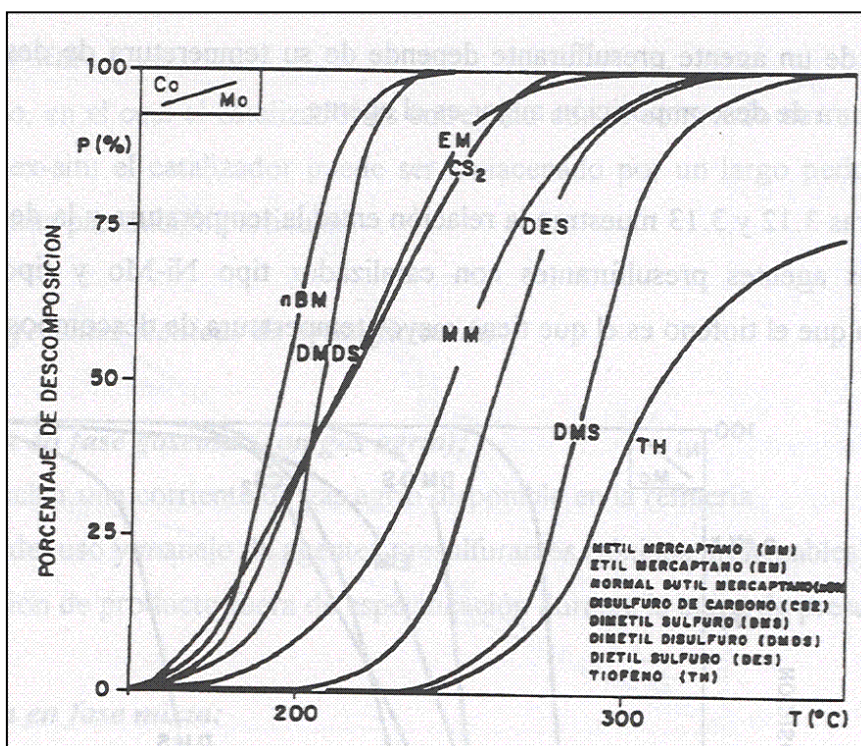


Figura 3.13. Descomposición catalítica de agentes presulfurantes
CATA-HDS-COBALTO-MOLIBDENO (CIED PDVSA, 1996)

Una vez preparada la mezcla, se llevó a cabo un análisis para establecer el protocolo de presulfuración requerido para garantizar la activación del catalizador considerando la escala micro de la unidad experimental. Dicho protocolo se muestra en el apéndice A, e involucra los siguientes pasos:

Secado in-situ: este proceso consiste en eliminar cualquier presencia de humedad adsorbida por el catalizador durante su manejo (debido a su alta porosidad y área superficial), la cual afectaría su vida útil y desempeño durante su operación. Dicho proceso se realiza dejando pasar un flujo de hidrógeno constante a una determinada presión, sin pasar carga.

Premojado: esta etapa consiste en humedecer el catalizador de forma apropiada para mejorar el contacto entre fases y evitar la formación de caminos preferenciales a lo largo del lecho del reactor durante el paso del fluido en la operación normal de la planta. En esta etapa, se incrementa la

presión a la de la etapa de sulfuración, se detiene el flujo de gas, y se inyecta mezcla presulfurante a una determinada velocidad espacial

Presulfuración: esta operación tiene como objetivo activar el catalizador a través de la conversión de los óxidos de la fase metálica a sulfuros, los cuales se han comprobado representan la condición más activa de los catalizadores de hidrotratamiento. Dicha activación se lleva a cabo haciendo circular a través del lecho catalítico la mezcla presulfurante a una determinada velocidad espacial, e hidrógeno, a una relación H_2 /Mezcla establecida; esto mientras se somete el lecho a una determinada rampa de calentamiento.

Durante este procedimiento es de mucha importancia garantizar la alineación y el correcto funcionamiento del cromatógrafo de gases acoplado al discriminador de azufrados, ya que mediante el monitoreo continuo del H_2S se puede tener idea de la cantidad de éste que se consume en las reacciones de presulfuración y, por lo tanto, de la eficiencia de la activación del catalizador.

3.5.2 Procedimiento de inducción del catalizador

Para garantizar la eficiencia de la activación del catalizador, se llevó a cabo un procedimiento llamado Inducción, el cual es el tiempo que éste tarda en estabilizar su actividad. Es necesario y muy importante, realizar este procedimiento ya que cuando culmina la sulfuración del catalizador, éste queda con una actividad superior a su actividad característica y, a medida que se hace pasar carga a través del lecho, el catalizador se va pasivando hasta encontrar su equilibrio.

Por lo tanto, una vez finalizada la etapa de activación, se procedió a realizar la operación de la unidad experimental, inyectando la mezcla sintética a las condiciones descritas en el protocolo de presulfuración (ver apéndice A). A manera de ejemplificar como se realizó la determinación de las conversiones, se muestran a continuación algunos cromatogramas obtenidos durante dicho procedimiento.

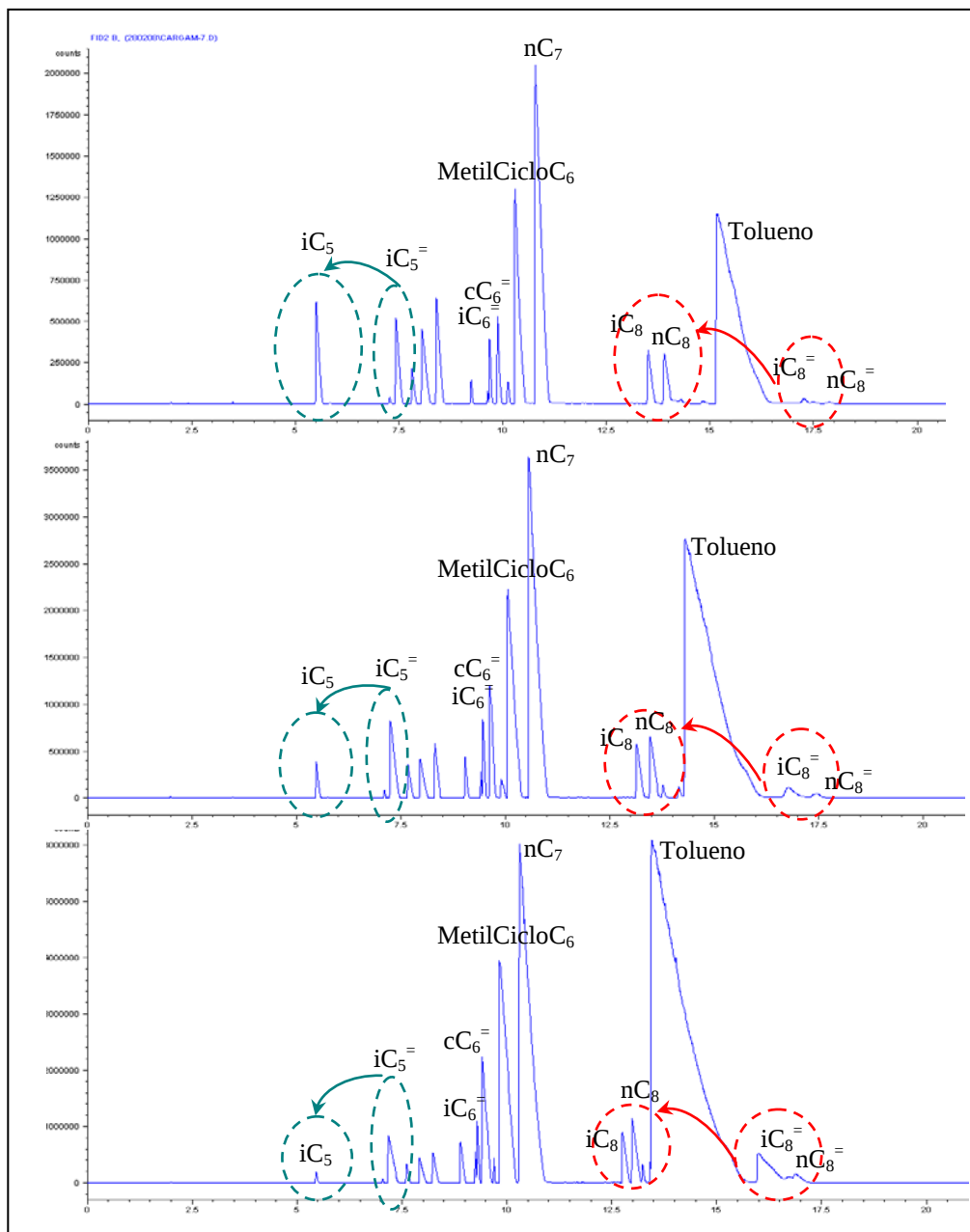


Figura 3.14. Comportamiento del catalizador S200 respecto a la hidrogenación de olefinas durante el tiempo de inducción

En la figura anterior se observa, en líneas verdes, como la olefina C₅ se hidrogena dando lugar al primer pico correspondiente al isopentano, el cual va disminuyendo progresivamente respecto del inicial. Más claramente, en

líneas rojas, se observa como los dos últimos picos, correspondientes a las olefinas C_8 , inicialmente se consumen casi completamente, originando dos parafinas, las cuales, al igual que pasa con los C_5 van disminuyendo a la vez que aparecen sus olefinas correspondientes.

Este seguimiento se realizó durante 9 horas, durante el cual se determinaron las conversiones de hidrogenación correspondientes a cada una de las olefinas, las cuales se muestran en la figura 3.15. Además, una vez establecido el sistema, se recogieron muestras cada hora y se les realizó el análisis de fluorescencia para determinar el azufre total en el producto y así realizar un seguimiento del comportamiento del catalizador también en función del azufre.

Cabe destacar que el equipo de fluorescencia mide todo el azufre que esté contenido en la muestra y, tomando en cuenta que las muestras recolectadas poseen H_2S disuelto en el líquido a pesar de tener previamente un sistema de separación, es necesario eliminarlo de la misma ya que en este tipo de procesos lo que se quiere medir es el azufre orgánico. El procedimiento que realizaba el equipo de trabajo en el laboratorio, era despojarlas con nitrógeno durante un tiempo determinado.

A pesar de esto, la carga tratada durante esta investigación no es la misma que la que desulfuran en las otras plantas. En el presente trabajo de grado, la carga además de ser sintética contiene compuestos desde C_5 hasta C_8 y las empleadas en el laboratorio son cargas reales más pesadas y con composiciones muy diferentes. Lo cual llevó a pensar que al despojar con nitrógeno las muestras, se podrían perder los livianos y de esta manera se concentraría el azufre orgánico y el equipo mediría una cantidad mayor, no representativa de lo ocurrido.

Debido a lo anteriormente descrito, se decidió analizar dos muestras por balance, una neutralizada con soda cáustica al 20 % en volumen y la otra despojada con $N_{2(g)}$, esto para determinar si se observaba la influencia del fenómeno explicado anteriormente. Los resultados se muestran en la figura

3.16 y se puede observar como las muestras despojadas arrojaron para todos los balances, una concentración de azufre mayor que la medida en las muestras neutralizadas; por lo cual se recomienda tratar las muestras recolectadas en la planta SAT con soda cáustica al 20%v/v y no despojarlas con nitrógeno.

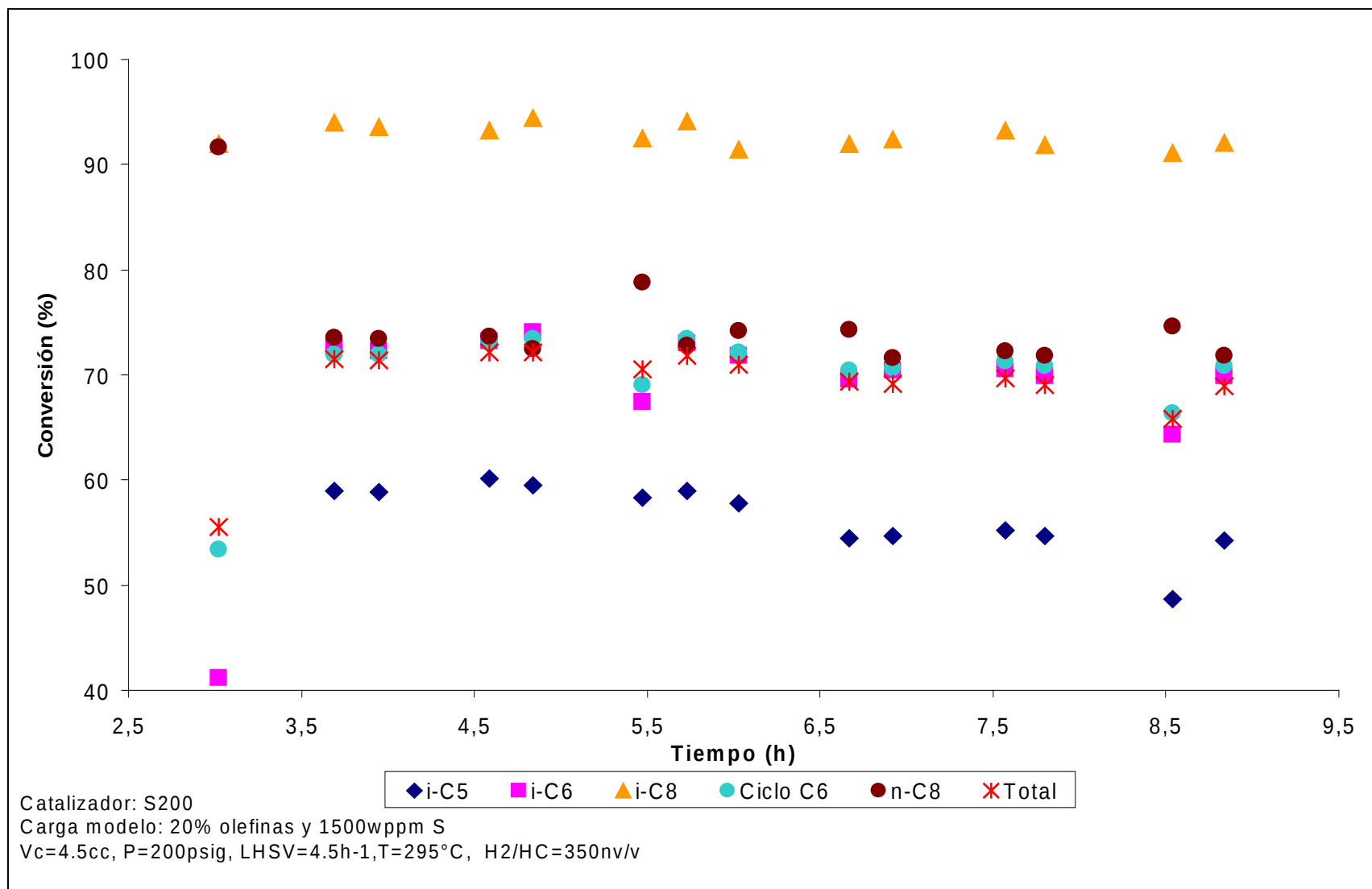


Figura 3.15. Comportamiento del catalizador S200 respecto a la hidrogenación de olefinas durante la inducción

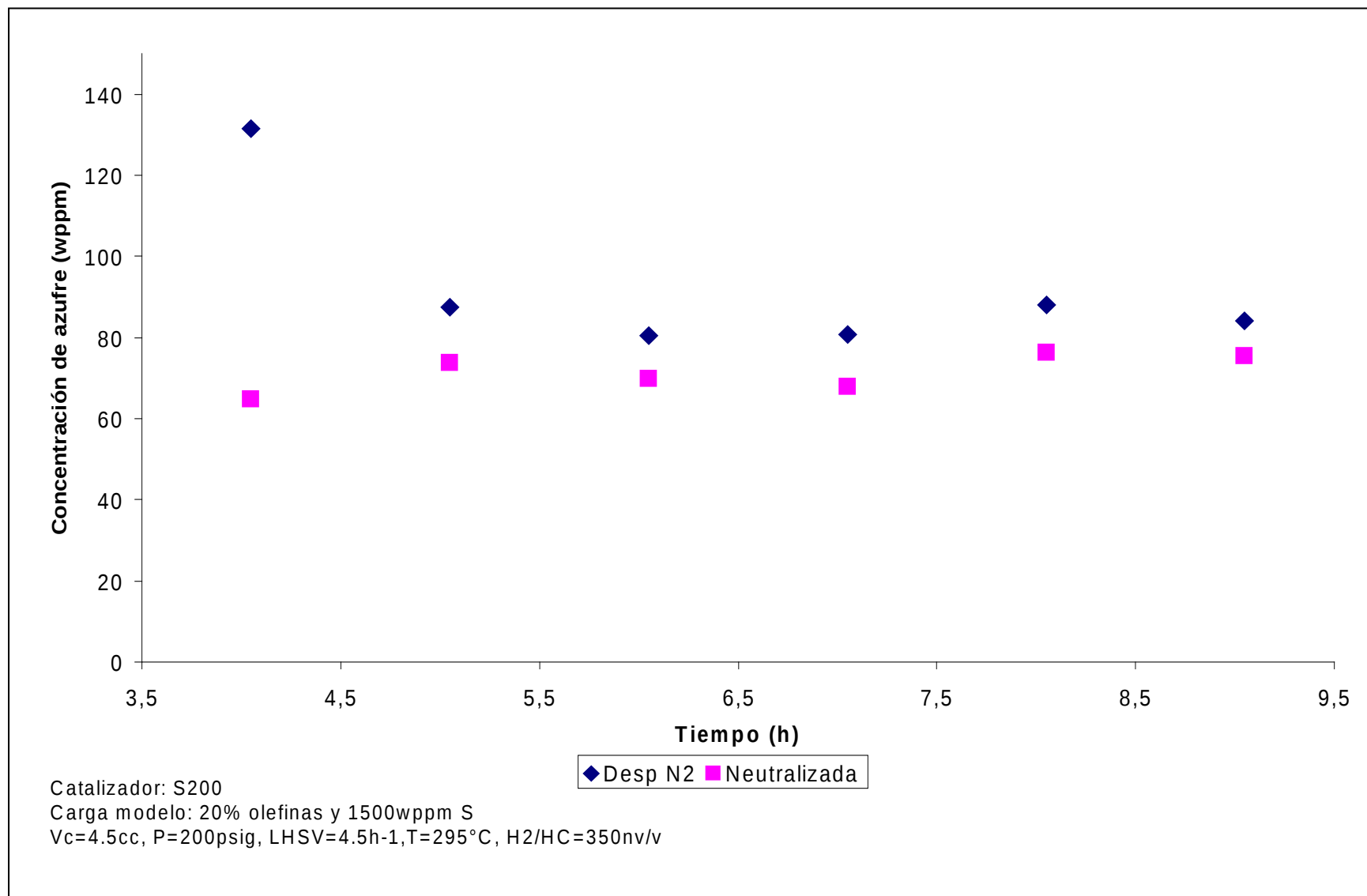


Figura 3.16. Comportamiento del S200 respecto a la concentración de azufre en el producto durante la inducción

3.5.3 Realización de los experimentos

Finalmente, como última etapa de la parte experimental de la presente investigación, se llevaron a cabo las pruebas necesarias para validar el modelo cinético. Para ello, se realizó el diseño experimental explicado en el ítem 3.2.4 (ver tabla 3.11), siguiendo el procedimiento indicado en el manual de operación de la planta mostrado en el apéndice A.

Los resultados obtenidos del desarrollo experimental, así como la discusión de los mismos, se encuentran en el capítulo IV.

3.6 Validación del modelo matemático obtenido

Para realizar la validación y el estudio de sensibilidad del modelo cinético planteado, fue necesario ajustar algunos parámetros cinéticos. El procedimiento llevado a cabo para realizar dicho ajuste se muestra detalladamente en el capítulo IV, donde se describe paso a paso el procedimiento seguido para el desarrollo de dicho modelo en el presente trabajo de grado.

CAPÍTULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En esta sección se presenta, a manera de reseña, algunos trabajos de investigación que se relacionan con el presente trabajo especial de grado. De igual forma, se presentan las bases teóricas necesarias para la mejor comprensión del tema en estudio.

2.1 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

- Hurtado, Luis. (2002). **Estudio exploratorio a escala banco de evaluación de catalizadores de hidroconversión de naftas**. PDVSA-Intevep.

Este estudio exploratorio tuvo como objetivo principal realizar una evaluación comparativa de catalizadores de hidroconversión de naftas con la finalidad de describir la estructura del que presentase mejor actividad hidrodesulfurante en miras a la optimización del proceso ISAL. Para esto se contaba con una planta a escala banco y con una variedad de catalizadores tipo NiMo y CoMo sulfurados soportados sobre alúmina; y se realizaron una serie de experimentos con variación de los parámetros influyentes. Este estudio exploratorio demostró que la disminución del peso molecular de n-parafinas tiene una estrecha relación con el octanaje obtenido en los diferentes productos hidrotratados, así como constató que la contribución al incremento de octanaje es más acentuada a medida que la cadena de hidrocarburos es más corta. Finalmente, el autor propuso uno de los catalizadores como una excelente opción al hidrotratar naftas medianas-pesadas dada su alta actividad de desulfuración y buena recuperación de octanaje con la tecnología ISAL.

Este trabajo de investigación presenta semejanzas con el descrito anteriormente en que se desea optimizar un proceso de hidroconversión de naftas pero con la diferencia de que Hurtado realizó experimentos para mejorar el proceso ISAL y en el presente trabajo de grado se pretende mejorar un proceso más reciente (Selectfining) donde la hidroconversión de la nafta debe ser selectiva hacia la no

saturación de las olefinas presentes en la carga; además que en la presente investigación no se disponía de la unidad experimental a utilizar para tal fin.

- Li, Xiang y otros. (2007). **Kinetics of the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo and NiMo on γ -Al₂O₃.** (Cinética de la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno y sus intermediarios hidrogenados sobre sulfuros de Mo y NiMo sobre γ -Al₂O₃). Instituto de química y biotecnología, Zurich. Universidad de tecnología Dalian, China.

En esta investigación se realizó un estudio cinético detallado acerca de la hidrodesulfuración de moléculas de dialquildibenzotiofenos y sus intermediarios de reacción hidrogenados con la finalidad de concluir sobre la vía que toma dicha reacción, ya que la literatura ha reportado que la HDS de dibenzotiofenos (DBT) y dimetildibenzotiofenos (DMDBT) ocurre mediante dos posibles vías, desulfuración directa e hidrogenólisis C-S. Para esto sintetizaron tres intermediarios hidrogenados (tetrahidro, hexahidro y dodecahidro DMDBT) y se realizó la HDS en sulfuros de Mo y NiMo sobre alúmina a 300 °C y 5Mpa.

Los resultados se compararon en base a las constantes de velocidad de la cinética de reacción de cada paso. Demostraron que la ruptura del átomo de azufre contenido en los DMDBT y sus intermediarios hidrogenados respectivos ocurre mucho más rápido por hidrogenólisis del C-S que por eliminación directa.

- Makoto, Toba y otros. (2005). **Selective hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo/Al₂O₃ sulfide catalyst.** (Hidrodesulfuración selectiva de gasolinas de FCC sobre catalizadores azufrados de CoMo/Al₂O₃). National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Japón.

El objetivo de esta publicación fue realizar un estudio comparativo de la actividad catalítica, en hidrodesulfuración y en saturación de olefinas, de catalizadores azufrados de NiMoP/Al₂O₃ y CoMoP/Al₂O₃, mediante un ligando especial que promueve la formación de complejos de Co(Ni)-Mo, utilizando tres tipos de alimentaciones distintas (rango completo, 60°C+ y gasolina pesada proveniente

de otra refinería). En este estudio se buscó demostrar el catalizador óptimo para maximizar la HDS minimizando a su vez la pérdida de octanaje por saturación de olefinas. La reacción de SHDS se llevó a cabo a altas presiones en un reactor empacado de flujo continuo.

Los resultados de este trabajo demostraron que el $\text{CoMoP/Al}_2\text{O}_3$ fue mucho más satisfactorio en SHDS de las naftas de FCC que el $\text{NiMoP/Al}_2\text{O}_3$ ya que ambos mostraron alta actividad en desulfuración mientras que el segundo ocasionó una pérdida significativa del octanaje por saturación de las olefinas. Asumen que la influencia de la formación de los sitios coordinados insaturados de Mo (activos) se debió a los residuos orgánicos derivados del ligando ya que continúan sin estar claros los tipos de sitios activos presentes en esta estructura activa del molibdeno.

A diferencia de dicha investigación, en el presente trabajo de grado la carga utilizada es una nafta modelo de composiciones conocidas y se formuló el modelo matemático que describe la cinética de la SHDS lograda.

- Makoto, Toba y otros. (2007). **Reactivity of olefins in the hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo sulfide catalyst.** (Reactividad de olefinas en la hidrodesulfurización de gasolinas de FCC sobre catalizadores CoMo sulfurados). National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Japón.
Este trabajo de investigación tuvo como objetivo principal estudiar la reactividad de las olefinas en la HDS de gasolinas craqueadas, analizando la influencia de la isomerización de los dobles enlaces terminales a dobles enlaces internos, del efecto estérico alrededor de los dobles enlaces, así como la influencia de la temperatura de sulfuración del catalizador sobre los sitios activos y de la cantidad de cobalto (tasa Co/Mo) utilizada en la preparación de los mismos. Adicionalmente se comparó el desempeño del catalizador $\text{CoMoP/Al}_2\text{O}_3$ que utilizan en la investigación con un catalizador comercial análogo al mismo. Este estudio se realizó con la finalidad de aclarar la estructura de los sitios activos responsables de la conversión de olefinas en la HDS.

Los autores concluyeron que la temperatura de sulfuración de los catalizadores es la mayor influencia sobre los sitios activos para la hidrogenación de olefinas y que la adición de cantidades apropiadas de cobalto ($\text{Co/Mo} \approx 0,6$) contribuye a la supresión de la hidrogenación de olefinas a elevadas temperaturas de reacción catalítica. Sugieren que la hidrogenación de olefinas no solo se debe al estado del sitio coordinativo insaturado (CUS) de Mo sino también a los efectos estéricos en la estructura de las olefinas y en la estructura cristalina de los MoS_2 .

2.2 BASES TEÓRICAS

2.2.1 PRINCIPIOS BÁSICOS DEL PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO

Definición. El término hidrotratamiento (HDT) identifica a un amplio grupo de procesos para estabilizar catalíticamente los productos del petróleo y/o eliminar los elementos inadmisibles en las materias primas o en los productos, haciéndolos reaccionar con hidrógeno (James y Glenn, 1980) Este proceso se define en la industria del petróleo como el contacto de una alimentación de hidrocarburos con hidrógeno, en presencia de catalizador y bajo condiciones de operación apropiadas, bien sea para preparar cargas a otros procesos y/o mejorar la calidad de los productos terminados o para convertir fracciones a otras de menor punto de ebullición.

Descripción general del proceso. A continuación se describen las secciones de una unidad convencional de hidrotratamiento junto a sus respectivos componentes y flujo del proceso. Ver figura 2.1 donde se representa el diagrama de bloques de dicha unidad.

El hidrógeno fresco, proveniente de una planta de reformación de gas natural (típicamente entre 95% y 98% en volumen de hidrógeno) o de una unidad de reformación de naftas (entre 85% y 90% en volumen de hidrógeno), es comprimido y mezclado con gas de reciclo de alto contenido de hidrógeno ,

usualmente más de 70% en volumen de hidrógeno (James y Glenn, 1980). La alimentación fresca es bombeada a la presión de reacción y mezclada con la corriente de gas tratante (hidrógeno fresco + reciclo). La mezcla es calentada por intercambio de calor con los afluentes del reactor, luego se alimenta a un horno y se calienta hasta la temperatura requerida para la reacción.

Posteriormente, en la etapa de reacción, la mezcla de gas y líquido pasa a través de los lechos fijos de catalizador, generalmente en flujo descendente. Es aquí donde tienen lugar las reacciones de desulfuración, desnitrogenación, craqueo o conversión, saturación de aromáticos y olefinas, y el resto que implica el hidrotratamiento. La mayoría de las reacciones de HDT son exotérmicas, por lo que la temperatura aumenta a través de los reactores; lo cual resulta en la necesidad de regular el perfil de temperaturas con un sistema de enfriamiento intermedio (*quench*) empleando una corriente fría. Después de ser parcialmente enfriados por intercambio de calor, usualmente con la carga, los afluentes del reactor pasan a un sistema de separación de alta presión. La corriente líquida que sale de éste, se alimenta a un sistema de separación de baja presión y se envía luego a un despojador para remover el sulfuro de hidrógeno residual y, de ser necesario, estabilizar el producto.

El gas rico en hidrógeno, recuperado en el sistema de separación de alta presión, es recirculado al sistema de reacción. Durante dicho reciclo, se realiza una purga de gas para mantener la concentración de hidrógeno en el nivel adecuado. Cuando el contenido de azufre en la carga es alto (mayor que 1% en peso), la gran cantidad de sulfuro de hidrógeno formada por la remoción de azufre orgánico de los hidrocarburos líquidos, hace conveniente un tratamiento del gas de reciclo (usualmente lavado con aminas) para la eliminación de tal compuesto, que de no hacerse afectaría la actividad y la estabilidad del catalizador de hidrotratamiento (James y Glenn, 1980).

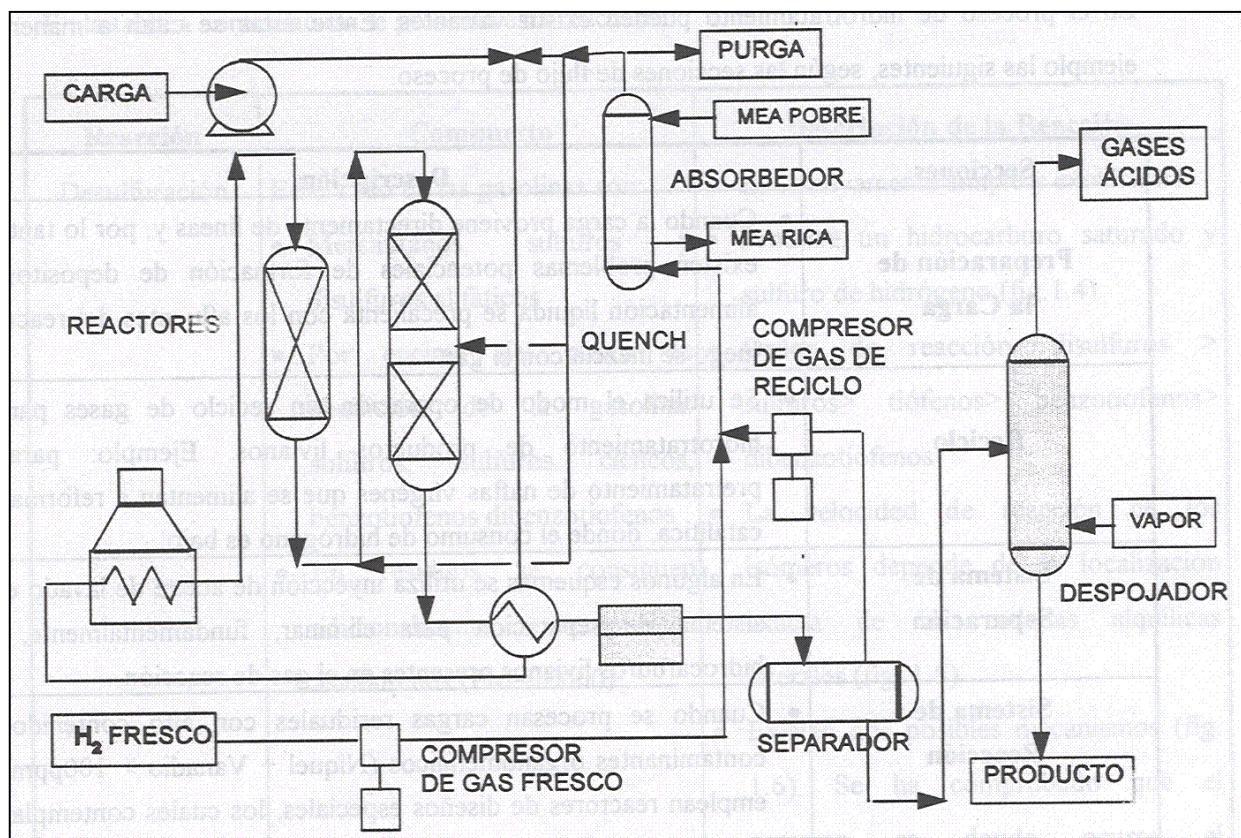


Figura 2.1. Diagrama de bloques del proceso de HDT convencional
(James y Glenn, 1980)

Reacciones de hidrotratamiento. El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos (HC's) que contiene una gran variedad de elementos inorgánicos como azufre, nitrógeno, oxígeno, vanadio, níquel, sodio y, ocasionalmente, hierro y arsénico. Estos elementos, junto con los HC's, forman compuestos orgánicos de diversa complejidad, desde moléculas sencillas (mercaptanos) hasta las muy complejas como los asfaltenos. Debido a esta diversidad de compuestos formados, se presentan una gran variedad de reacciones químicas al realizar tratamientos con hidrógeno. Las más frecuentes son la desulfuración (HDS), la desnitrógenación (HDN), la desoxigenación (HDO), la saturación de olefinas y aromáticos, la desmetalización y el hidrocrackeo.

Variables del proceso de HDT. Aunque existen muchos factores que afectan las reacciones de HDT, las variables más importantes son las relacionadas con la carga, las condiciones de operación y el catalizador. Seguidamente se describen en detalle las dos primeras; acerca del catalizador se explicará más adelante.

1. **Propiedades de la alimentación:**

En los procesos de hidrotratamiento, las características de la alimentación son decisivas en el establecimiento de las condiciones de operación y en la selección del catalizador. El punto de ebullición promedio y el origen de la carga son las propiedades de mayor importancia. Las constantes de velocidad de reacción para HDS, HDN e HDO disminuyen rápidamente con el aumento de la temperatura media de ebullición de la alimentación. Por ejemplo, en las cargas provenientes del craqueo térmico y catalítico es necesaria una mayor severidad para obtener los mismos resultados que al tratar cargas vírgenes; esto debido a que tienen mayor contenido de azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos.

Por otro lado, las propiedades moleculares de los componentes de la carga también afectan significativamente los procesos de HDT debido a la naturaleza de los grupos funcionales presentes. Esta influencia viene dada tanto por los efectos estéricos que dichos grupos pueden presentar sobre la superficie del catalizador, como a los efectos inductivos que modifiquen la densidad electrónica de la molécula, incrementando o disminuyendo así la posibilidad de adsorción de la misma sobre los sitios activos, de acuerdo a la electronegatividad de los mismos según sea el caso.

Condiciones de operación: las condiciones de operación que se establecen en el HDT son función del origen y propiedades de la carga, así como del objetivo del proceso y del catalizador. Las condiciones de operación que normalmente se fijan son: temperatura, velocidad espacial, presión parcial de hidrógeno y relación hidrógeno/carga. Éstas no se seleccionan en forma independiente sino que se lleva a cabo una selección en forma conjunta para lograr una operación óptima. Los detalles se describen a continuación:

1.1. **Temperatura:** la temperatura tiene gran influencia en el funcionamiento de una unidad de HDT ya que es la variable más importante para controlar el nivel de progresión de las reacciones. Como se ha mencionado, la mayoría de las reacciones de HDT son exotérmicas y por ende se observa un incremento de temperatura en el reactor. En general, un aumento en la temperatura conlleva a una mayor remoción de azufre y nitrógeno. Aunque al hidrotratar los compuestos aromáticos ocurre un efecto distinto al resto de los HDT; donde un aumento de la temperatura hace que la saturación de los mismos se incremente hasta un límite, a partir del cual posteriores aumentos de esta variable de operación se traducen en una disminución de la hidrogenación, esto por el desplazamiento del equilibrio de las reacciones hacia la deshidrogenación.

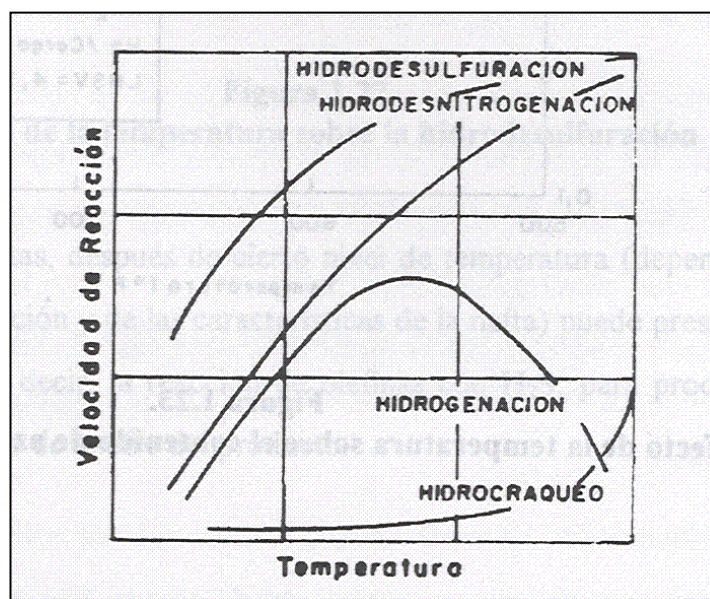


Figura 2.2. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de varias reacciones de HDT (CIED PDVSA,1996)

Cabe destacar, que a temperaturas mayores a 380°C se produce craqueo térmico de las moléculas de la alimentación, lo que ocasiona formación de coque y acelera por lo tanto la desactivación del catalizador, disminuyendo así la velocidad de conversión en las reacciones, pudiéndose observar también taponamientos en la sección de reacción. Es necesario tener en

cuenta este inconveniente durante la selección del valor de esta variable operacional.

- 1.2. **Velocidad espacial:** la velocidad espacial se define como la cantidad de hidrocarburo alimentado que hace contacto con el catalizador en un período de tiempo determinado. El recíproco de la velocidad espacial es proporcional al tiempo de residencia de la carga en el reactor. También puede definirse como el flujo volumétrico o másico de carga procesada por volumen de catalizador (LHSV y WHSV respectivamente). (CIED PDVSA,1996)

La variación de la velocidad espacial puede realizarse modificando el flujo de alimentación al sistema; ya que con una unidad operativa el volumen de catalizador es fijo. El aumento excesivo de la velocidad espacial implica una reducción del tiempo de contacto entre la carga y el catalizador, lo que en las reacciones de HDT origina una reducción del porcentaje de desulfuración, desnitrogenación, y en general de todas las reacciones. Aunque dicha disminución se ve influenciada a su vez por la temperatura, tal como se muestra a continuación:

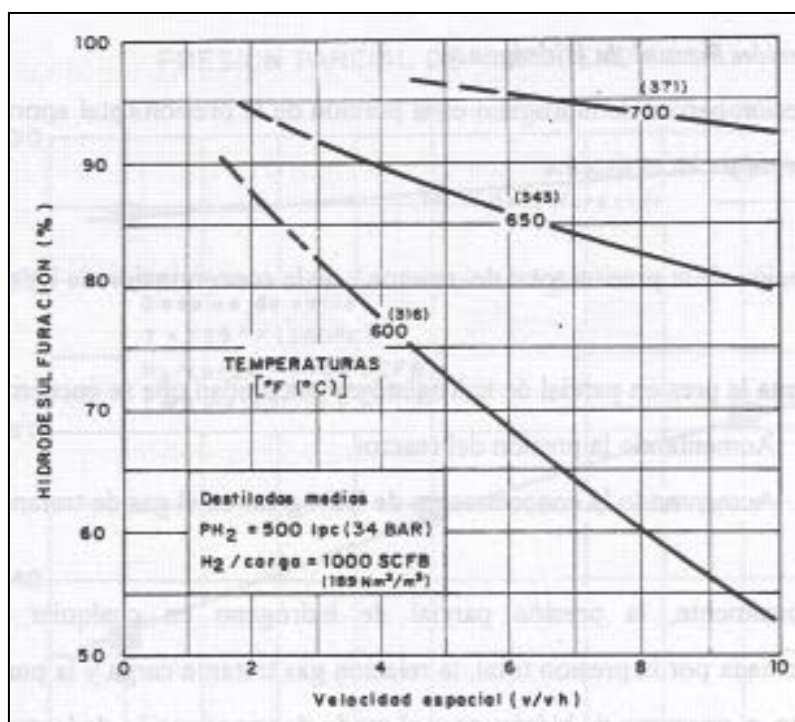


Figura 2.3. Influencia de la velocidad espacial sobre el porcentaje de desulfuración para varias temperaturas (CIED PDVSA,1996).

- 1.3. **Presión parcial de hidrógeno:** la presión parcial de hidrógeno es la porción de la presión total aportada por el hidrógeno que está presente en el sistema. Además de ser función de la presión total del reactor, es función también de la concentración de hidrógeno en el mismo, la relación gas tratante/carga, la pureza de hidrógeno del gas tratante, el consumo de hidrógeno y el grado de vaporización de la carga.

Para obtener concentraciones equivalentes de hidrógeno e HC's en la superficie del catalizador, la presión parcial de hidrógeno debe ser mayor que la presión parcial de hidrocarburos. Esto se debe a que la constante de proporcionalidad de la relación velocidad de reacción vs concentración de los reactantes es menor para el hidrógeno. Por lo cual, al aumentar la presión parcial de hidrógeno aumenta la remoción de azufre y nitrógeno, así como las reacciones de saturación; aunque en menor proporción (CIED PDVSA,1996). Adicionalmente, cuanto más alta sea la esta variable de operación, más lenta será la velocidad de desactivación del catalizador y por ende, el ciclo de vida del mismo será más largo.

- 1.4. **Relación hidrógeno/carga:** para suplir la cantidad requerida por la reacción, se debe suministrar suficiente hidrógeno y un exceso necesario para cumplir con la mínima presión parcial de hidrógeno requerida a la salida del reactor. Usualmente, se considera aceptable que dicha relación sea de 3 a 5 veces el consumo estequiométrico de hidrógeno.

En el caso de esta variable operacional, el efecto puede ser variable. Por ejemplo, sobre la remoción de azufre se puede observar una influencia notable hasta cierto valor a partir del cual el efecto es casi nulo o, en algunos casos, el nivel de desulfuración puede presentar un máximo, indicando el paso de la operación en fase de escurrimiento a la operación en fase gaseosa. En estudios exploratorios realizados en el Intevep tanto a escala banco como a escala piloto, se observó que, para el catalizador comercial de Selectfining, esta relación debía estar entre 300 y 400 n v/v para no obtener variaciones significativas en la relación HDS/HyDO (selectividad).

2.2.2 REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN

El contenido de compuestos azufrados a tratar depende de la naturaleza de la carga. Generalmente, en el caso de las gasolinas son mercaptanos, sulfuros y disulfuros alifáticos; por encima del punto de ebullición de la gasolina: sulfuros, sulfuros cíclicos, benzotiofenos y dibenzotiofenos; y en residuos se consiguen adicionalmente asfaltenos ($PM > 600$). (James y Glenn, 1980)

La reacción de desulfuración es relativamente simple y exotérmica, se favorece a elevadas temperaturas, produce un hidrocarburo saturado y sulfuro de hidrógeno, y la velocidad de reacción de los isómeros depende de la localización exacta de las cadenas alquílicas laterales. La reactividad de HDS depende críticamente del peso molecular (tamaño de la molécula) y de la estructura del compuesto que contiene azufre. Adicionalmente, se conoce que los grupos sustituyentes adyacentes al átomo de azufre generalmente retardan la reacción; aunque es necesario tomar en cuenta los efectos presentes. A citar: por efecto inductivo, los grupos metil distantes del átomo de azufre incrementan la densidad electrónica del mismo y por lo tanto aumenta la actividad desulfurante, por otro lado, debido al efecto estérico de las moléculas adyacentes al azufre, se puede ver impedida la actividad de HDS (Topsoe, 1996).

En la literatura se reportan dos alternativas sugeridas de modelos de reacción de HDS, como son vía hidrogenación y vía directa (conocida como hidrogenólisis).

A continuación se describen, a manera de ejemplo, estas distintas vías de HDS obtenidas en estudios para la desulfuración del tiofeno.

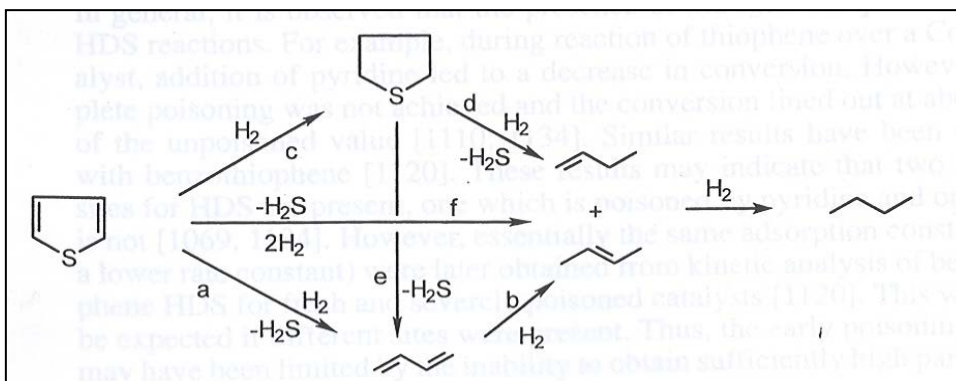


Figura 2.4. Modelos de reacción propuestos para la HDS del tiofeno (Topsoe, 1996)

Basándose en la presencia de butadieno y la ausencia de tetrahidrotiofeno en los productos de reacción obtenidos en la HDS del tiofeno a presión ambiente, Owens y Amberg, Hargreaves y Ross y luego McCarthy y Schrader propusieron que la mejor ruta de reacción es la a,b mostrada en la figura 2.4. Por otro lado, Startsev sugirió una vía directa de HDS de tiofeno a buteno (f) basándose en la ausencia de tetrahidrotiofeno en la fase gaseosa, y propuso que como paso inicial se rompe el enlace C-S y se extrae directamente el S, sin previa hidrogenación, aunque sugiere una posible hidrogenación parcial antes de dicho rompimiento C-S. Por otro lado, en estudios de HDS del tiofeno, pero realizados a elevadas presiones, Schulz reporta que el mayor intermediario es el tetrahidrotiofeno. De igual manera, Pokorný y Zdrážil sugieren que todas las reacciones de HDS ocurren a través de intermediarios hidrogenados, proponiendo la ruta c,e,b (Topsoe, 1996).

Otro comportamiento planteado está basado en la distribución de las densidades electrónicas. Si la densidad electrónica está predominantemente localizada sobre el átomo de azufre se sugiere la extracción directa del mismo (hidrogenólisis) y si, por el contrario, la densidad electrónica está deslocalizada, como en los benzotiofenos y sistemas más largos, se sugiere la hidrogenación de los reactantes antes de la ruptura del enlace C-S (Topsoe, 1996).

2.2.3 CATALIZADORES DE HDS

Los catalizadores de HDS deben presentar una gran funcionalidad catalítica, la cual incluye actividad y selectividad hacia las reacciones involucradas. Los requerimientos para cada una de las reacciones son diferentes. El tipo de catalizador depende estrictamente de las necesidades del refinador (especificaciones del producto final), de los intervalos de las condiciones de operación factibles y de la naturaleza y reactividad de la carga, es decir, es necesario conocer a detalle el proceso involucrado para poder seleccionar entre la diversa cantidad de catalizadores en base a sus propiedades físicas y químicas.

Características de los catalizadores de HDS. A continuación, se describen las principales características de los catalizadores empleados para las reacciones de HDS:

- ✓ Los catalizadores típicos para HDS están compuestos por dos metales de transición: el promotor y el metal activo.
Promotor: promueve la actividad intrínseca del metal activo mediante el aporte de cierta densidad electrónica. Se toma del grupo VIII de la tabla periódica. Generalmente se usa Co y Ni.
Metal activo: se toma del grupo VIB de la tabla periódica. Generalmente se usa Mo y W.
- ✓ La naturaleza de la fase activa no es perfectamente conocida, a pesar de que muchos investigadores han estudiado este tipo de catalizadores con el fin de obtener la formulación óptima de su estructura para esta reacción. Lo que es mundialmente aceptado es que el estado activo de este tipo de catalizadores es el estado sulfurado.
- ✓ La concentración del elemento promotor (evaluado en base óxido) está generalmente comprendida en el intervalo de 2 a 5 % en peso y la del metal activo entre 10 a 16 % en peso (CIED PDVSA, 1996).

- ✓ Las especificaciones correspondientes al soporte están definidas principalmente por las condiciones de operación y las propiedades de la carga. Las mayores exigencias del soporte se refieren a sus propiedades físicas.
- ✓ En las reacciones de HDS, al utilizar un reactor de lecho fijo, el catalizador debe presentar una forma, tamaño y propiedades mecánicas adecuadas. Para la HDS se ha encontrado una fuerte dependencia con el área superficial y un efecto significativo de la misma y de la distribución de poros sobre la actividad catalítica. Los valores típicos de volumen total de poros para estos catalizadores oscilan entre 0,4 y 0,6 cm³/g y los valores de área superficial entre 200-300 m²/g (CIED PDVSA, 1996).
- ✓ Las propiedades físicas, como es de esperarse, influyen sobre los costos de operación de los procesos de hidrotratamiento. Los valores más apropiados para estas propiedades se encuentran en los siguientes intervalos: resistencia de lecho: 10-15 kgf/cm²; resistencia de pastilla: 3-6 kgf/past; pérdidas por abrasión: 0,1-0,5 %p finos; contenido de humedad: 3-6 %p (CIED PDVSA, 1996).
- ✓ Se conoce que hay una relación óptima (r) entre el promotor y el elemento activo. Esta relación (en concentración atómica) debe cumplir que $r = \text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})$ varíe entre 0,3 y 0,4 para que la actividad en HDS sea máxima. Además, son preparados con un elevado contenido de metales, entre 20 y 30 % de Mo y concentraciones de Co de 3 a 6 %, ambos en su forma precursora (CIED PDVSA, 1996).

Actividad del catalizador de HDS. El Intevep dispone de plantas, a escala banco y piloto, para el estudio de la actividad y estabilidad de diversos catalizadores para HDT; esta actividad puede ser presentada como la velocidad espacial requerida para obtener la especificación deseada del producto o como la temperatura requerida para obtener el objetivo específico del producto; en ambas representaciones el resto de las propiedades deben permanecer constantes. La selección en cuanto a la actividad de los catalizadores puede ser diferente

dependiendo del objetivo del proceso. Para comparar las actividades de los catalizadores, es necesario llevar a cabo un estudio con el mismo tipo de carga, preferiblemente aquella de la aplicación considerada a estudiar.

El uso de catalizadores más activos supone trabajar a temperaturas más bajas para obtener el mismo nivel de actividad.

Activación de catalizadores para HDS. Presulfuración

Los catalizadores comerciales de HDT son vendidos en forma de óxidos; por lo tanto, es necesario realizar una serie de operaciones para acelerar la transformación de dichos óxidos de metales en sulfuros, que son la forma catalítica activa, evitando perder la actividad potencial del catalizador durante esta operación. El conjunto de estas operaciones para activar el catalizador constituyen el procedimiento de *presulfuración*.

Las técnicas de presulfuración existentes se diferencian fundamentalmente en el fluido utilizado para sulfurar. De acuerdo a esto, se pueden distinguir los siguientes métodos: presulfuración en fase gaseosa; con mezcla de gas agrio (H_2/H_2S), con nafta y gas tratante, ó con nafta, gas tratante y agente presulfurante. En el caso donde se utilice nafta debe tomarse en cuenta que no puede contener componentes craqueados porque se favorece la formación de coque sobre el catalizador, además, si se utiliza una nafta de bajo contenido de azufre se requiere un tiempo muy alto para presulfurar, por esta razón se enriquece con algún agente presulfurante y de esta manera se reduce considerablemente el tiempo de presulfuración.

Los *agentes presulfurantes* son compuestos orgánicos que liberan H_2S a temperaturas relativamente bajas. Éstos deben ser dosificados convenientemente para controlar cuidadosamente el efecto exotérmico de la reacción. El éxito de un agente presulfurante en la activación de un catalizador depende de su temperatura de descomposición catalítica, a menor temperatura de descomposición mejor es el agente.

Modelos estructurales de catalizadores de HDS

En orden de conseguir las bases firmes para comprender las propiedades de los catalizadores de HDS, se debe obtener una descripción completa de la estructura y del sitio donde toma lugar la reacción catalítica, esto es, los *sitios activos*. La estructura de las especies activas depende de las reacciones del proceso, por lo tanto, lo que se desea lograr es realizar los estudios “in-situ” de estos catalizadores, ya que no es posible arrojar conclusiones firmes sobre el desempeño y la estructura del mismo a partir de técnicas en las cuales las condiciones empleadas no sean las reales de operación.

Durante años, la evolución de la información estructural en catalizadores de HDS se ha interpretado en términos de varios modelos propuestos. A continuación se describen esquematizadamente los cuatro modelos principales.

TABLA 2.1. MODELOS ESTRUCTURALES PROPUESTOS PARA CATALIZADORES TIPO $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ EN LA HDS

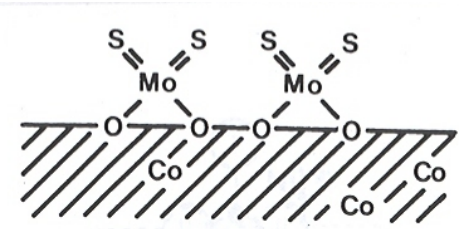
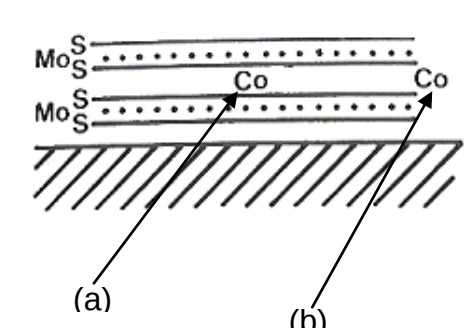
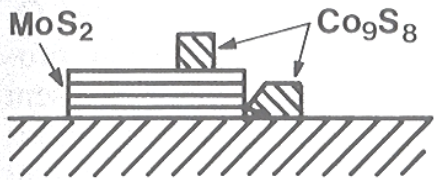
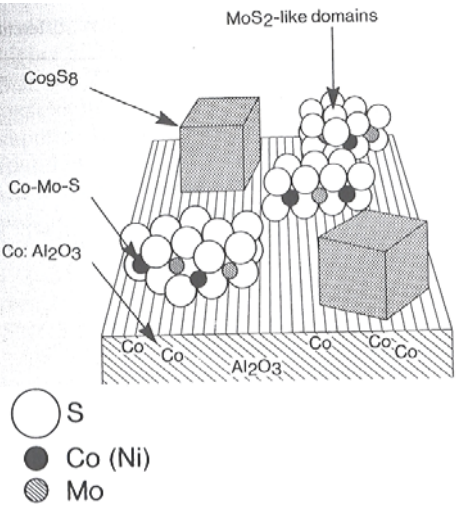
MODELO ESTRUCTURAL	DESCRIPCIÓN	AUTOR (ES)
Modelo de la monocapa: 	- Existencia de una monocapa sobre la superficie de la alúmina, creada por la interacción de dicha superficie con las especies de Mo en su estado calcinado. La interacción se da vía puentes de oxígeno resultantes de la reacción con los grupos OH de la superficie. - El Co^{+2} se encuentra en posición tetraédrica en la superficie, reemplazando los iones Al^{+3}. - La presencia de hidrógeno a las condiciones catalíticas causa remoción de algunos de los iones S^{2-} resultando en la reducción de iones adyacentes de molibdeno a Mo^{3+}. Esos se creían que eran los sitios catalíticamente activos para la HDS.	Shuit y Gates (1973)
Modelo de intercalación: 	- Asume que los catalizadores azufrados contienen MoS_2 sobre la superficie de la alúmina. Estas estructuras MoS_2 consisten de capas, cada una de las cuales comprende un plano de átomos de molibdeno entre dos planos hexagonales de átomos de azufre. - Intercalación (a): se dice que los iones de cobalto ocupan posiciones de intercalación octaédricas en los espacios de van der waal entre las capas. - Pseudointercalación (b): plantea que la intercalación de Co y Ni en cristales ideales de MoS_2 no es energéticamente posible y modifica el modelo tal que la intercalación se asume restringida a los bordes de la superficie de los "enrejados" de MoS_2.	(a) Voorhoeve y Stuiver, 1971 (b) Farragher y Cossee, 1977

TABLA 2.1. MODELOS ESTRUCTURALES PROPUESTOS PARA CATALIZADORES TIPO CoMo/Al₂O₃ EN LA HDS
(Continuación)

MODELO ESTRUCTURAL	DESCRIPCIÓN	AUTOR (ES)
Modelo de sinergia por contacto: 	• El Mo se encuentra presente como MoS₂. • Muestra la presencia de “bloques” de Co₉S₈ y MoS₂. El efecto promotor del cobalto lo atribuye al contacto entre esas fases sulfuradas. Dicho contacto resultaba de la migración de hidrógeno (spill-over) de Co₉S₈ a MoS₂ de tal modo que se incrementaba la actividad intrínseca del MoS₂.	Delmon, 1979
Modelo CoMoS: 	• Sugiere una nueva explicación para la promoción. La fase CoMoS consiste en estructuras tipo MoS₂ con los átomos promotores localizados en los bordes en sitios penta coordinados (geometría tipo pirámide tetragonal) en los bordes de los planos 1010 del MoS₂. • Los átomos de azufre con enlaces simples están localizados en el plano del Mo y los átomos de azufre doble y triplemente enlazados están presentes en las capas de azufre superiores e inferiores. • Muestra que otras fases distintas a CoMoS, tales como Co₉S₈ y Co en la red de la alúmina (Co:Al₂O₃), podrían estar presentes en estos catalizadores.	Topsoe, 1984

Sitios activos en catalizadores de HDS. *Modos de adsorción*

Con fines de comprender claramente lo que ocurre en la superficie de los catalizadores de HDS, es necesario tener en cuenta que un *sitio activo* es como un punto en la superficie del catalizador que es capaz de formar enlaces químicos fuertes con un átomo o molécula adsorbido. Este proceso que se da en el sitio activo se conoce actualmente con el nombre de *reacción heterogénea catalítica*, lo que anteriormente se le decía adsorción química o quimisorción.

Como se ha mencionado, en la literatura se han propuesto detalladamente varios modelos para la reacción de HDS. Algunos autores discuten sobre los diferentes tipos de enlace entre el compuesto azufrado (reactante) y el sitio activo del catalizador, así como la estructura de los posibles intermediarios en la superficie; otros se enfocan en describir el rol específico de especies H o SH (OH) en la secuencia de reacción. En las reacciones de HDS se considera que los sitios activos son vacancias aniónicas de azufre (deficientes de electrones) en la superficie del catalizador, denominados “*sitios coordinativamente insaturados*” (CUS), y se asume que la adsorción de los reactantes orgánicos ocurre, a través del átomo de azufre del mismo, en ese CUS.

Esta teoría se basa en un estudio realizado en 1969 por Schuit y Lipsh, quienes sugieren un modelo para la HDS del tiofeno donde describen una adsorción perpendicular del mismo (a través del átomo de S) sobre una vacancia, seguido por el ataque del enlace C-S por hidrógenos de grupos OH adyacentes formándose butadieno como producto principal, ocurriendo finalmente la hidrogenación del S adsorbido formándose H_2S y regenerándose la vacancia (ver figura 2.5); por esta razón proponen que esta vacancia deficiente de electrones es el sitio activo. Esta teoría ha sido apoyada durante años por varios científicos y es la que se ha mantenido hasta el presente, solo han surgido controversias respecto al modo de adsorción del reactante. Tal es el caso de otro estudio que realizó Schuit en 1980 junto con Gates y Kwart, quienes sugieren un mecanismo para la HDS de compuestos tiofénicos involucrando adsorción en “multipuntos” del reactante; ellos argumentan en contra de la adsorción en un

único punto a través del átomo de azufre basados en la baja basicidad de éste en los compuestos tiofénicos, aunque no fue comprobado (Topsoe, 1996).

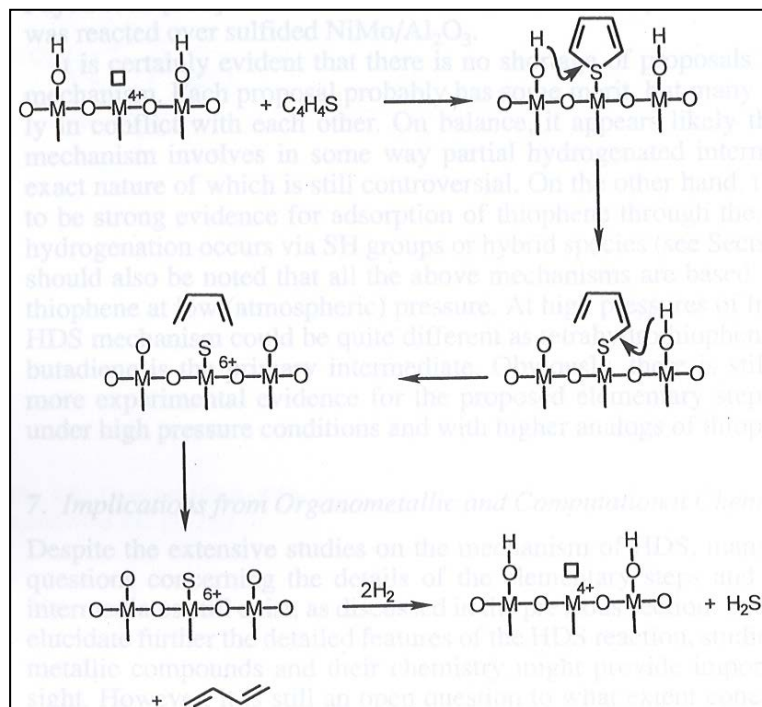


Figura 2.5. Mecanismo de adsorción perpendicular propuesto por Schuit en 1969 para la HDS del tiofeno (Topsoe, 1996)

2.2.4 REACCIONES HETEROGÉNEAS CATALÍTICAS

Cinética química. La cinética química trata principalmente el estudio de la velocidad de las reacciones, considerando todos los factores que influyen en ella y explicando la causa de la magnitud de la misma.

Un análisis teórico de reacciones químicas es posible, solo para reacciones homogéneas simples, bien sea a través de teorías del estado de transición, por la teoría de colisión o la teoría de velocidad de reacción absoluta. Estas teorías son inadecuadas para reacciones que implican un número mayor de fases. Por ende, existen diversos procedimientos rigurosos para obtener la velocidad de este tipo de reacciones; un método simple consiste en obtener la velocidad mediante integración o diferenciación de la data experimental y determinar los parámetros cinéticos mediante análisis de mínimos cuadrados de la expresión de velocidad

obtenida, donde la constante de velocidad se expresa mediante la forma usual de Arrhenius, aunque dicho método solo es válido para una reacción sencilla. También es frecuentemente utilizado un método compacto para representar la composición de una mezcla de reacción; ya que para una reacción simple esta puede ser escrita directamente de su estequiometría, si se conoce la conversión, pero para una reacción más compleja esto es posible sólo si se utilizan métodos matemáticos de matrices para relacionar la concentración de los componentes involucrados con un mínimo número de componentes clave (Lapidus y Amundson, 1977). El número de reacciones independientes en este método matricial, es obtenido del grado de la matriz de reacción.

Por otro lado, las reacciones catalíticas se caracterizan por una adsorción del reactante sobre la superficie del catalizador, seguida por una transformación química en dicha superficie y subsecuentemente, la desorción del producto. Además, se conoce que el mecanismo de una reacción catalítica es gobernado por el paso más lento de la secuencia de dichos pasos consecutivos involucrados. Por esta razón, es sumamente importante escoger un método adecuado para la determinación de dicho paso limitante del mecanismo ya que de ésta manera se obtiene una mayor certeza de los resultados obtenidos respecto a la velocidad global de la reacción catalítica en estudio.

Métodos de resolución de modelos cinéticos. En reacciones heterogéneas catalíticas los mecanismos de reacción siempre involucran la presencia de intermediarios en los pasos elementales. Estos intermediarios de reacción son compuestos que están involucrados en el esquema de reacción pero que no están en los reactantes ni aparecen en el producto y son químicamente inestables, por lo que una vez alcanzada la energía requerida para que se formen, estos se transforman en producto.

Cuando se realizan procedimientos de modelación cinética, siguiendo la ley de velocidad, es necesario conocer la concentración tanto de los reactantes y productos como de los intermediarios; lo cual genera inconvenientes debido a que normalmente no es posible medir la concentración de dichos intermediarios.

En base a esto, se han desarrollado métodos que simplifican la resolución simultánea de las ecuaciones que rigen este tipo de procesos. Uno de los métodos más simples y comúnmente utilizado consiste en asumir una superficie homogénea (ideal) con sitios activos de actividad uniforme. Algunos métodos documentados conllevan a una distribución de productos inadecuada ya que ésta no solo depende de la conversión; existen efectos intrínsecos como la inhibición mutua de actividad catalítica conocida en algunas reacciones heterogéneas, razón por la cual, la concentración de los sitios activos (intermediarios) varía durante el transcurso de la reacción (Doraiswamy y Sharma, 1984)

Existe un modelo típico desarrollado por Hougen y Watson para realizar este tipo de modelación microcinética denominado *método de equilibrios parciales*. Este modelo supone que la reacción en la superficie es el paso limitante de la reacción global, que los sitios activos permanecen constantes y que la entalpía de adsorción es independiente de la cobertura superficial (Doraiswamy y Sharma, 1984). Se puede notar entonces, que es posible un gran número de modelos tipo Hougen-Watson, dependiendo del número de especies adsorbidas y del tipo de adsorción (molecular o disociativa); es decir, depende estrictamente del mecanismo de la reacción. En 1950, Yang y Hougen resumieron las principales postulaciones para los tipos de reacciones heterogéneas catalíticas más comunes, tal como se muestra a continuación; esto, con la finalidad de escribir el modelo de velocidad en su forma general de manera que pudiese ser utilizado como herramienta útil en este tipo de modelación cinética (Doraiswamy y Sharma, 1984):

$$\text{Velocidad} = \frac{(\text{término}_{\text{cinético}}) \times (\text{fuerza}_{\text{impulsora}})}{(\text{término}_{\text{de}_{\text{adsorción}}})^n} \quad (I)$$

Donde n representa el número de sitios activos que participan en la reacción. En este método, la velocidad de reacción del paso limitante es quien rige la reacción global y las velocidades de reacción de los pasos elementales restantes se

igualan a cero, para obtener por sustituciones progresivas un modelo como el expresado en (I).

Por otro lado, el método QSSA (quasi-steady state approximation) es comunmente utilizado en la reducción de modelos químicos de gran complejidad, desde Bodenstein en 1913. Es una aproximación de bajo orden que se utiliza, en principio, para facilitar soluciones analíticas de sistemas de ecuaciones cinéticas. El método supone que las especies QSSA están equilibradas localmente respecto a las especies más lentas, por lo tanto, éstas pueden ser determinadas de expresiones algebraicas igualadas a cero, resultando en un sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas (DAE) cuya solución numérica se obtiene utilizando procedimientos computacionales disponibles. Dichos algoritmos resultan potencialmente mejores si se emplea la remoción de especies mediante técnicas de agrupamiento.

Reactores para reacciones heterogéneas. En los procesos de HDS se utilizan reactores de lecho fijo trifásicos, es decir, reactores en los cuales una fase gaseosa y una fase líquida se ponen en contacto con una fase sólida constituida por el catalizador.

Entre los modos de operación en reactores trifásicos se encuentran: flujo cocorriente descendente, conocidos como Trickle-bed o de escurrimiento, flujo descendente de líquido y contracorriente ascendente del gas, y flujo cocorriente ascendente (reactores empacados o de burbujeo). En los trickle-bed que operan a bajos flujos de líquido, parte del catalizador puede no estar mojado y permanecer expuesto sólo a la fase gaseosa, lo que podría producir puntos calientes, incrementos incontrolados de temperatura (runaway) y poca utilización del catalizador (Doraiswamy y Sharma, 1984) Esto no ocurre en reactores cocorriente ascendente ya que la distribución de líquido en la sección transversal es mejor y el catalizador está completamente mojado, incrementándose así la efectividad del mismo cuando el reactante limitante se encuentra en la fase líquida.

Por otro lado, se conoce que respecto al fenómeno de mezclado existen tres tipos de reactores ideales (en una sola fase): el reactor discontinuo (batch), reactor de flujo en pistón y reactor de mezcla completa. En el primero, ocurre una operación no estacionaria en la que la composición va variando con el tiempo, aunque en cada instante es uniforme en todos los puntos del reactor. Los otros dos reactores son de flujo estacionario; el reactor de flujo tipo pistón que se caracteriza porque el flujo de fluido a su través es ordenado y el tiempo de residencia en el mismo es igual para todos los elementos del fluido, y el reactor de mezcla completa en el que además de estar perfectamente agitado su contenido, su composición en cada instante es la misma en todos los puntos del reactor y, por consiguiente, su corriente de salida tiene la misma composición que la del fluido contenido en el mismo.

En un reactor de flujo tipo pistón, como el utilizado en esta investigación, la composición del fluido varía con la coordenada de posición en la dirección del flujo; en consecuencia, el balance de materia para un componente de la reacción ha de referirse a un elemento diferencial de volumen dV , así para un reactante i , en estado estacionario queda:

$$F_i = (F_i + dF_i) + (-R_i) \cdot dV \quad (II)$$

Donde:

F_i : Flujo molar de entrada del componente i , [mol/h]

dF_i : Diferencial del flujo molar del componente i , [mol/h]

dV : Diferencial de volumen en el reactor, [L]

R : Tasa de aparición o consumo del componente i , [mol/L.h]

Reacomodando los términos en la ecuación (II) se obtiene:

$$\frac{dF_i}{dV} = -R_i \quad (III)$$

Generalidades

La tasa de aparición o consumo de cada componente i viene dada por la sumatoria algebraica de las velocidades de reacción (r_{ij}) en las cuales está involucrado dicho componente, esto es:

$$R_i = \sum_{j=1}^{n_j} r_{ij} \quad (IV)$$

Además, la velocidad de reacción viene dada por la ecuación cinética correspondiente, y se puede expresar como el producto de una función dependiente de la temperatura y otra dependiente de la concentración:

$$r_j = k \cdot f(\text{concentraciones}) \quad (V)$$

Para la gran mayoría de las reacciones, se ha encontrado que el factor dependiente de la temperatura (k) se ajusta a la *ecuación de Arrhenius*:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (VI)$$

en la que k_0 se denomina factor de frecuencia y E_a es la energía de activación que requiere la reacción para llevarse a cabo. Esta ecuación de Arrhenius constituye una buena aproximación para la dependencia de la temperatura en la ecuación cinética, aplicable tanto a la teoría de colisión como a la de transición, por lo tanto, en esta investigación es de gran utilidad ya que no sería apropiado utilizar dichas teorías al no tener certeza ni del estado energético de los productos intermedios ni de la información estructural de los sitios activos involucrados en el mecanismo de reacción planteado.

Cuando no se tiene información de la energía de activación de las reacciones elementales, es necesario utilizar relaciones que permitan la estimación de las mismas. Para ello, en esta investigación se utilizó una relación de proporcionalidad empírica desarrollada por Evans y Polanyi ampliamente aceptada en este tipo de estudios, a citar:

“La magnitud de la barrera de energía (E_a) varía linealmente con el cambio de energía en la reacción y dicha funcionalidad se expresa en términos de la energía de activación y el calor estándar de reacción para cada tipo de paso elemental (tpe) endotérmico o exotérmico, como sigue” (Martinis, 2004):

$$E_{a_j} = E_{tpe}^{\circ} - \alpha_{tpe} \cdot |\Delta H_j^{\circ}| \quad ; \quad \forall \Delta H_j < 0 \quad (VII)$$

$$E_{a_j} = E_{tpe}^{\circ} + (1 - \alpha_{tpe}) \cdot |\Delta H_j^{\circ}| \quad ; \quad \forall \Delta H_j > 0 \quad (VIII)$$

Al utilizar dicha correlación, la determinación de las energías de activación de cada una de las reacciones elementales se reduce a la estimación y el ajuste de los parámetros E_{tpe}° y α_{tpe} .

Por otro lado, la dependencia de la temperatura según la termodinámica está relacionada con el equilibrio de las reacciones elementales reversibles y viene dada por la *ecuación de Van't Hoff*, la cual haciendo ciertas consideraciones matemáticas, puede escribirse de la siguiente forma (Levenspiel, 1974):

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_r}{R \cdot T^2} \quad (IX)$$

Como se puede observar, a partir de la energía de activación de la reacción elemental en sentido directo (E_d) y el calor de reacción, se obtiene fácilmente la barrera energética requerida por la reacción inversa (E_r). Al determinar el calor de reacción, de no tener información de los calores de formación de algún reactante y/o producto involucrado en cada uno de los pasos elementales, se recurre a *Métodos de contribución de grupos* los cuales consisten en desglosar la molécula de interés en subgrupos tabulados en cada método, de los cuales se reporta su calor de formación estándar.

2.2.5 TECNOLOGÍAS DE SHDS

Los procesos catalíticos para la desulfuración de gasolinas craqueadas se basan en dos estrategias: la hidrodeshulfuración selectiva (SHDS) preservando el número de octanos y la desulfurización profunda asociada a la recuperación de octanaje mediante isomerización de alcanos; siendo la SHDS la estrategia actualmente preferida en las refinerías debido al ahorro económico en la posterior recuperación de octanaje. Las tecnologías actualmente disponibles para llevar a cabo dichas estrategias son: Prime G+, SCANfinig y destilación catalítica (CDHydro/CDHDS) para SHDS; y Oct-Gain e ISAL para desulfuración profunda (Brunet y col, 2004).

El SHDS consiste en un hidrotratamiento selectivo para la remoción del contenido de azufre sin pérdidas de octanaje, lo cual resulta en un esfuerzo constante en el desarrollo del catalizador a emplear en el mismo debido a que el medio hidrogenante de este proceso ocasiona que se saturen las olefinas presentes en la carga y por ende se obtiene una pérdida significativa del número de octanos.

Generalmente, los procesos de SHDS incluyen una unidad de hidrogenación selectiva (SHU) previa a la sección de HDS para asegurar el tiempo de vida útil requerido por el catalizador en la operación. El principal objetivo de esta unidad es hidrogenar selectivamente las diolefinas contenidas en la gasolina de FCC para prevenir así la posterior desactivación del catalizador de HDS por deposición de gomas producto de la polimerización. A continuación se describen brevemente las tecnologías recientes en esta área de hidrodeshulfuración selectiva aplicada a naftas de conversión provenientes del FCC:

Prime G+ (Axens-IFP). El proceso Prime G+ está licenciado por Axens-IFP y, en la actualidad, mundialmente existen más de 80 unidades operativas bajo su diseño. El esquema completo de este proceso comprende una SHU, un splitter para separar la nafta liviana de la nafta media y pesada (opcional de acuerdo a la severidad requerida), y una unidad de SHDS para el tratamiento de la nafta craqueada media y pesada (Brunet y col, 2004).

En el primer paso del proceso Prime G+ (SHU) se llevan a cabo tres reacciones principales: hidrogenación selectiva de las diolefinas, isomerización del doble enlace de las olefinas y la conversión de mercaptanos y sulfuros livianos a componentes azufrados más pesados. Cabe destacar que al reducir la cantidad de olefinas terminales, por isomerización, se producen olefinas de mayor octanaje, ya que las olefinas internas tienen un mejor RON que las terminales. Además, esto también contribuye a la limitación de la saturación de olefinas en el reactor de HDS debido a que las olefinas internas son menos reactivas a la hidrogenación que las terminales. Por otro lado, la conversión de mercaptanos y sulfuros livianos a componentes azufrados más pesados mediante la reacción con compuestos olefínicos (tioeterificación) hace posible su transferencia a las fracciones medias y pesadas, las cuales son luego hidrotratadas en la unidad de HDS (Brunet y col, 2004).

La combinación del splitter con la SHU conlleva a la producción de nafta liviana libre de mercaptanos y baja en azufre que no necesita ser hidrotratada. Otra ventaja del splitter es que con su utilización se disminuye el tamaño de la unidad de HDS debido a la disminución del volumen de carga a tratar. En el segundo paso del proceso Prime G+, la SHDS, se lleva a cabo una hidrodeshulfurización profunda de la fracción media y pesada de la nafta, con varios objetivos: (i) un mínimo de saturación de olefinas y sin pérdida de aromáticos para una máxima retención de octanaje, (ii) minimización de la cantidad de mercaptanos recombinados (producción de nafta dulce) y (iii) no permitir reacciones de craqueo para obtener un rendimiento líquido cercano al 100% (no incrementar el RVP). Esto se logra gracias a un sistema de reacción con catalizador dual de tipo NiMo (HR806, HR841 o HR845) operativo a condiciones óptimas establecidas. (Brunet y col, 2004)

ScanFining (ExxonMobil). Esta tecnología fue desarrollada por Exxon Research and Engineering y Akzo-Nobel, quienes diseñaron un catalizador de SHDS, llamado RT-225. Al final del 2003 ya existían 32 refinerías que seleccionaron el proceso SCANfining para su operación. (Brunet y col, 2004)

La saturación de olefinas llevada a cabo en esta tecnología es mucho menor que con un catalizador regular de HDS usado en un proceso convencional y por lo tanto se minimiza así la pérdida de octanaje. El proceso SCANfining tiene muchas similitudes con el Prime G+. La nafta alimentada primero se pretrata con H_2 en un saturador diseñado para la conversión de diolefinas, las cuales pueden polimerizar como gomas en el intercambiador de calor así como en el reactor de HDS. El efluente de esta sección de pretratamiento se calienta y pasa a través del reactor de HDS que contiene el catalizador CoMo RT-225 donde se desulfuriza con un mínimo de saturación de olefinas. Luego, la nafta desulfurizada se enfría y pasa a un fraccionador. Así como en el proceso Axens Prime G+, es esencial el proceso de fraccionamiento y, es particularmente crítico el diseño del splitter así como la elección de los puntos de corte (Brunet y col, 2004).

Necesariamente utiliza un sistema quench para controlar el incremento de temperatura en el reactor, los efluentes del reactor intercambian calor con la carga principal y van a un separador. Posee un sistema de reciclo del gas de tratamiento, el cual se hace pasar por un sistema de adsorción con aminas para remover el H_2S remanente antes de ser mezclado con la carga. El catalizador puede ser regenerado dos veces, con una pérdida de actividad aproximada del 5% en cada regeneración, luego debe ser reemplazado. Además, el proceso no posee etapa de regeneración de catalizador, lo cual amerita de una regeneración ex-situ al momento de necesitarse. (<http://www.exxonmobil.com>)

SELECTfining (UOP-Intevep). El proceso Selectfining es la última adquisición de la familia UOP sobre tecnologías de desulfurización de gasolinas. Está diseñado para producir gasolinas de muy bajo contenido de azufre, removiendo más del 99% de compuestos azufrados presentes en las naftas olefínicas mientras minimiza la pérdida de octanaje, maximiza el rendimiento líquido, minimiza el consumo de H_2 y elimina la recombinación de sulfuros. El proceso selectfining puede hidrotratar naftas olefínicas de rango completo (fuel boiling

range, FBR) o, si es utilizado en conjunto con un splitter, solo una fracción de FBR nafta (<http://www.uop.com>).

Debido a que la nafta FBR puede contener diolefinas altamente reactivas, la unidad Selectfining puede incluir un reactor estabilizador de diolefinas. La nafta estabilizada se calienta luego a las condiciones finales de reacción y se procesa en el reactor principal sobre el catalizador Selectfining (S200). Los efluentes del reactor principal son lavados, enfriados y separados en sus fracciones líquidas y gaseosas. Luego los gases recuperados son lavados (para remover H_2S) y reciclados a la sección de estabilización, mientras los líquidos recuperados son debutanizados, para controlar el RVP, y enviados al pool de gasolinas (<http://www.uop.com>).

El catalizador S200 emplea un soporte amorfo de alúmina (con acidez optimizada) y promotores de metales no-nobles para obtener la combinación óptima de desulfurización, retención de olefinas y estabilidad de operación.

Por otro lado, además de procesar la nafta FBR, la tecnología Selectfining también se puede integrar con un fraccionamiento dulce, es decir, un tratamiento previo que incluya una unidad Merox y un separador de naftas para optimizar aún más la retención de octanaje. El proceso MeroxTM se emplea con la finalidad de convertir los mercaptanos ligeros en disulfuros, de mayor punto de ebullición, los cuales pueden ser luego convertidos en la unidad Selectfining.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En esta sección se muestran y explican detalladamente los resultados experimentales obtenidos en la puesta a punto de la planta SAT con el catalizador comercial S200, en base al diseño experimental establecido en el capítulo III. Esto, con el fin de evaluar la actividad inicial del mismo en la hidrodesulfuración selectiva de la nafta de conversión seleccionada.

4.1 HIDRODESULFURACIÓN

A fin de evaluar la actividad inicial de desulfuración del catalizador S200 en operación en la planta SAT, con una nafta sintética de conversión, se muestra el comportamiento de dichas reacciones a medida que se variaban las condiciones operacionales de acuerdo al diseño experimental establecido. Nótese que las concentraciones de azufre en el producto debido al BTF siempre fueron mucho más pequeñas respecto del azufre total y al azufre del 3MTF, por lo tanto, las concentraciones en el producto debido al BTF se observan en una escala secundaria.

Cabe destacar que por no haber puesto a punto el equipo de azufre discriminado en línea con la planta SAT, fue necesario recoger muestras de cada uno de los productos de las condiciones experimentales, neutralizarlas con soda cáustica al 20%V/V y enviarlas a otro grupo técnico de química analítica donde realizan estos análisis de forma manual. Aunque es importante resaltar que al recoger las muestras luego del proceso de separación (ver diagrama de la planta) no se está analizando correctamente el producto de reacción a la salida del reactor como fue el caso de la especiación de hidrocarburos; además la columna utilizada por dicho equipo de analítica no era la misma que la utilizada en esta investigación, al igual que las condiciones de separación como rampas de calentamiento y presiones, lo cual generaba dudas respecto a los resultados esperados.

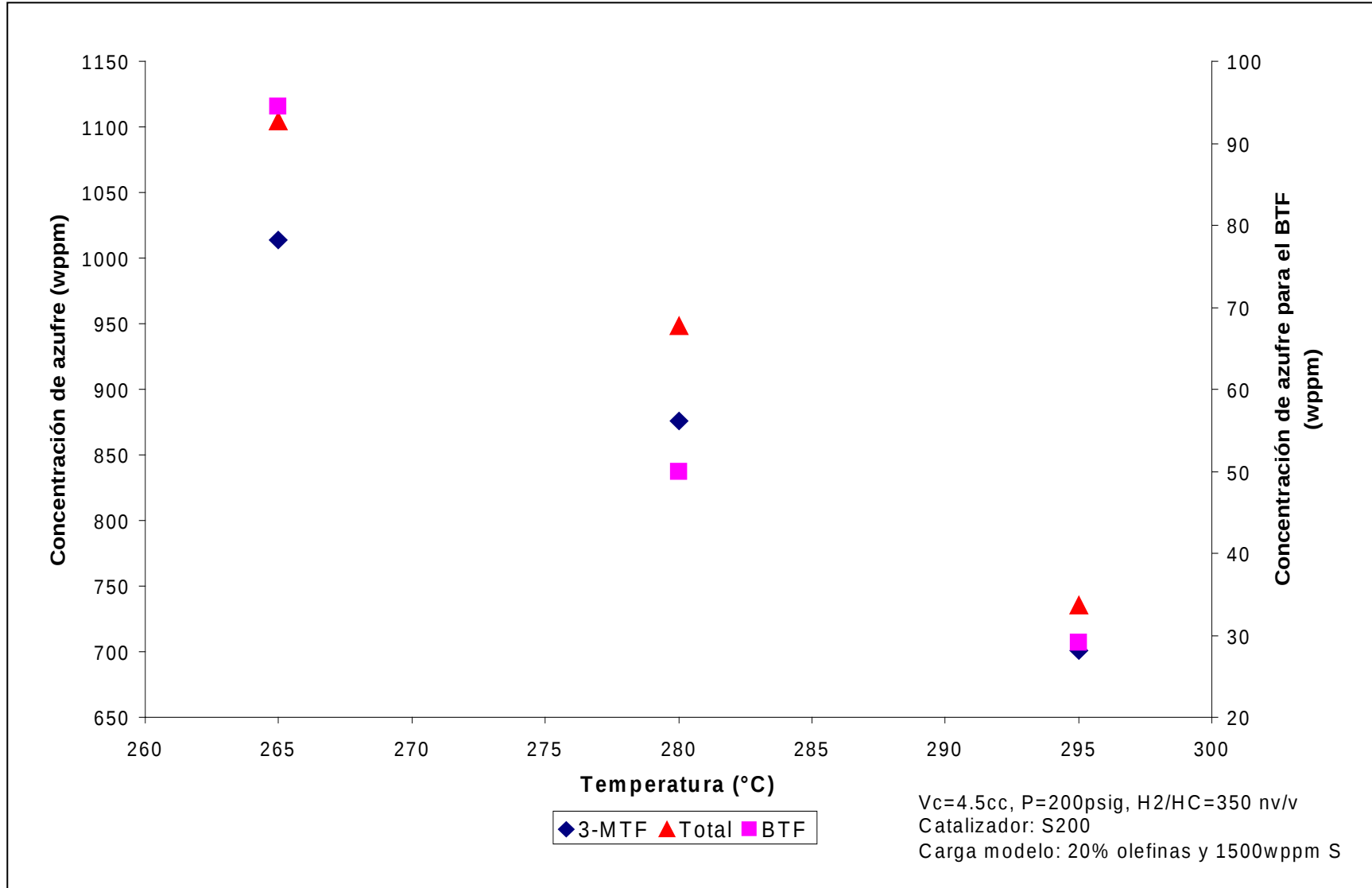


Figura 4.1 Gráfica de hidrodesulfuración en la planta SAT a una velocidad espacial de $13,5 \text{ h}^{-1}$

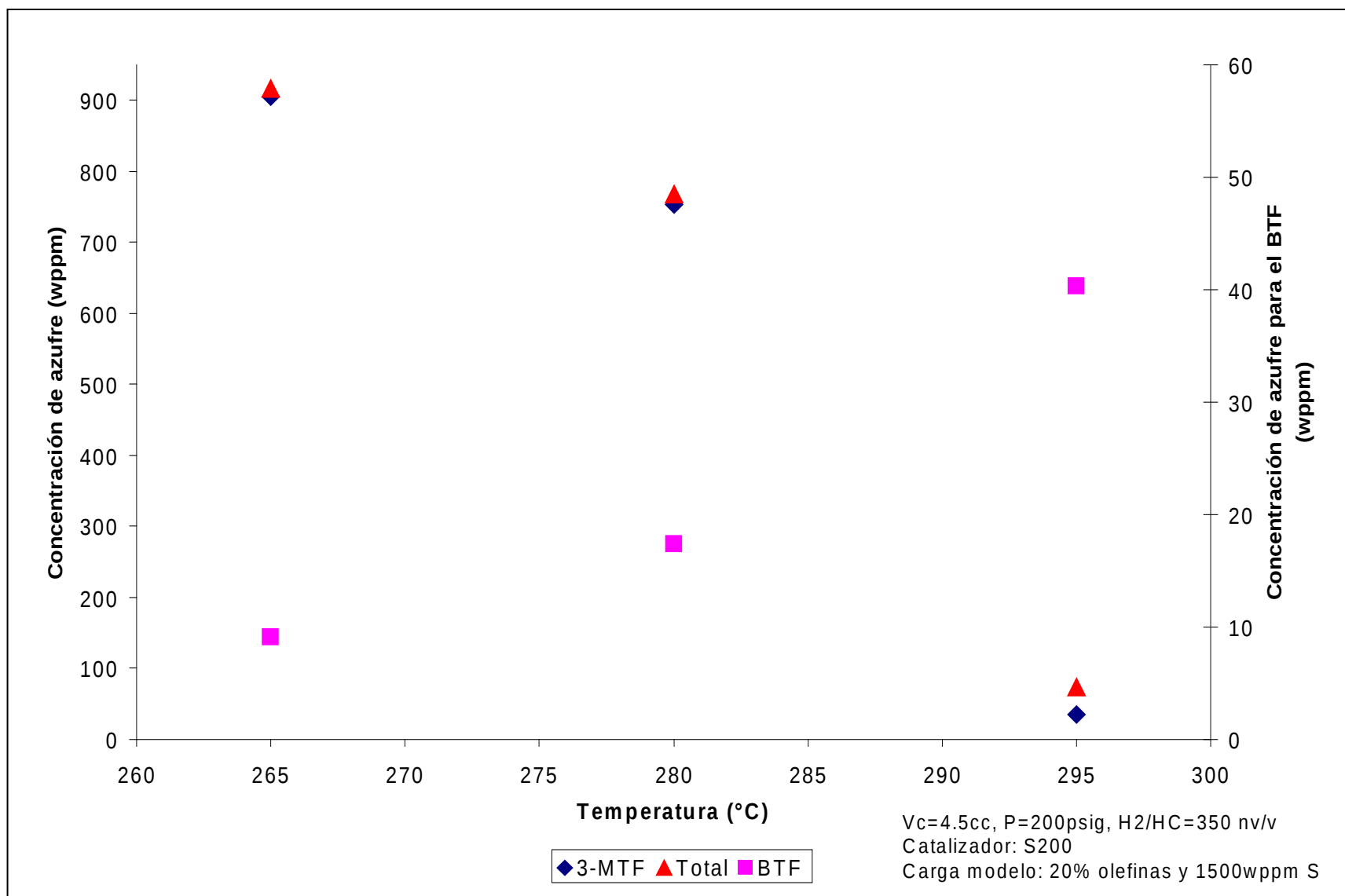


Figura 4.2 Gráfica de hidrodesulfuración en la planta SAT a una velocidad espacial de $4,5h^{-1}$

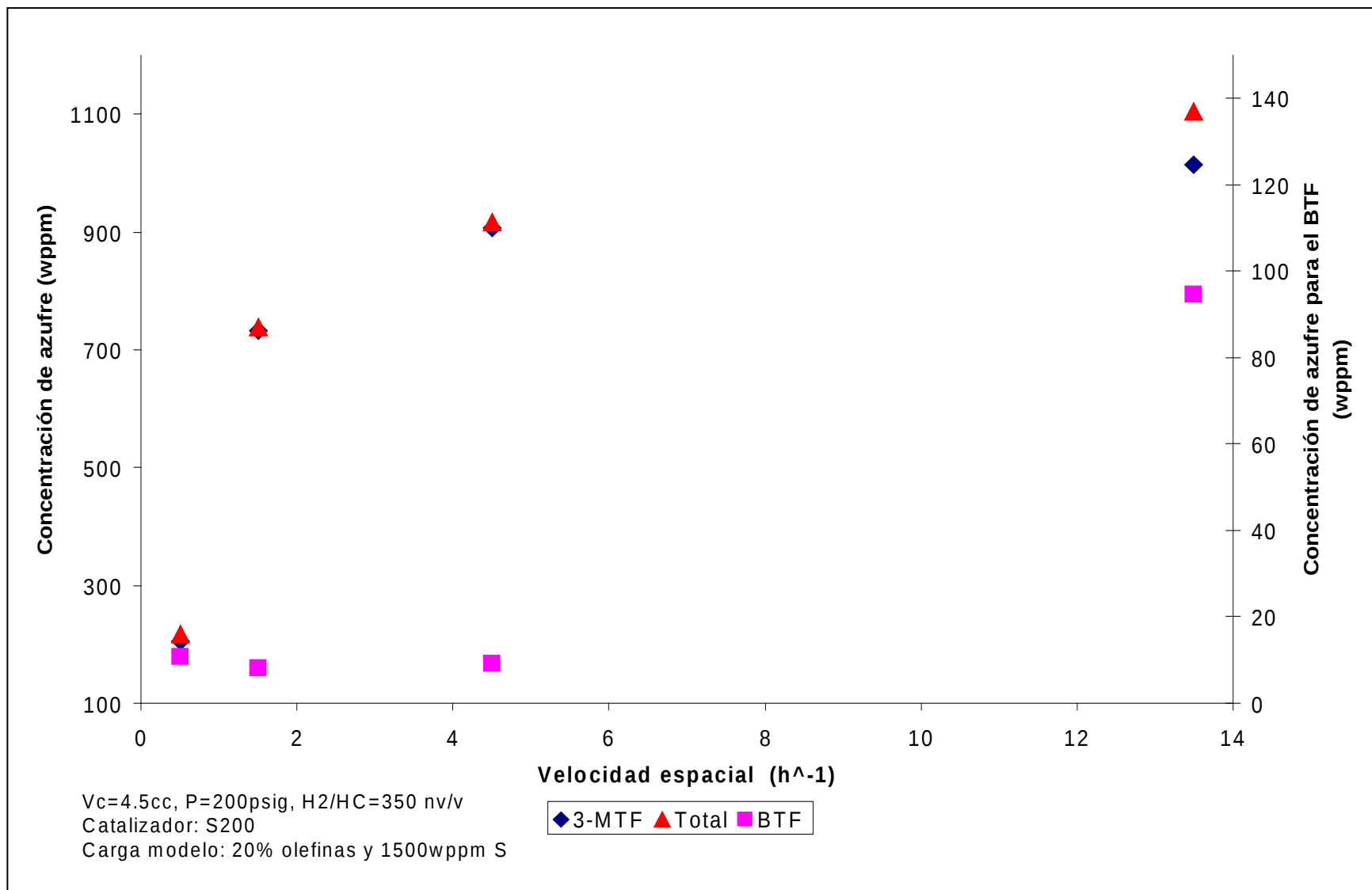


Figura 4.3 Gráfica de hidrodesulfuración en la planta SAT a una temperatura de 265°C

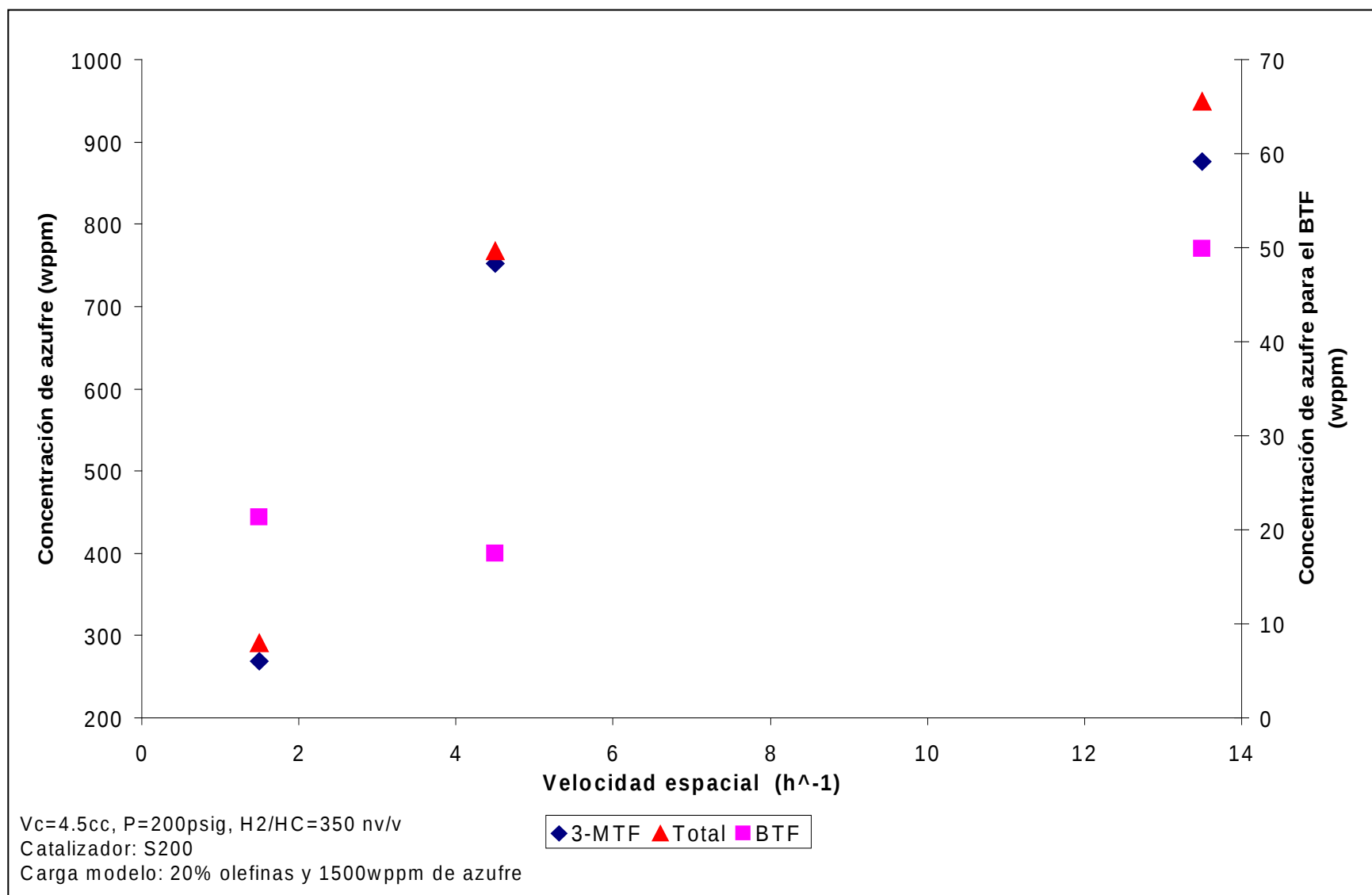


Figura 4.4 Gráfica de hidrodesulfuración en la planta SAT a una temperatura de 280°C

Como se puede observar, en las cuatro gráficas anteriores se obtuvo la tendencia esperada para la desulfuración total de la carga (triángulos rojos), es decir, al incrementar la temperatura en el lecho catalítico a una misma velocidad espacial se favorece el avance de la reacción de HDS (menos wppm de S en el producto) y al aumentar la velocidad espacial a una misma temperatura la desulfuración disminuye (más wppm de S en el producto) debido al poco tiempo de residencia de la carga en el lecho catalítico.

Por otro lado, en las figuras 4.2, 4.3 y 4.4, se observa claramente que el comportamiento del BTF no sigue las mismas tendencias que el 3MTF y el azufre total para todas las condiciones graficadas, lo cual se explicará posteriormente luego de mostrar y explicar las gráficas de hidrodesulfuración total para todo el rango de temperaturas y de velocidades espaciales estudiado, tal como se muestran en las figuras 4.5 y 4.6.

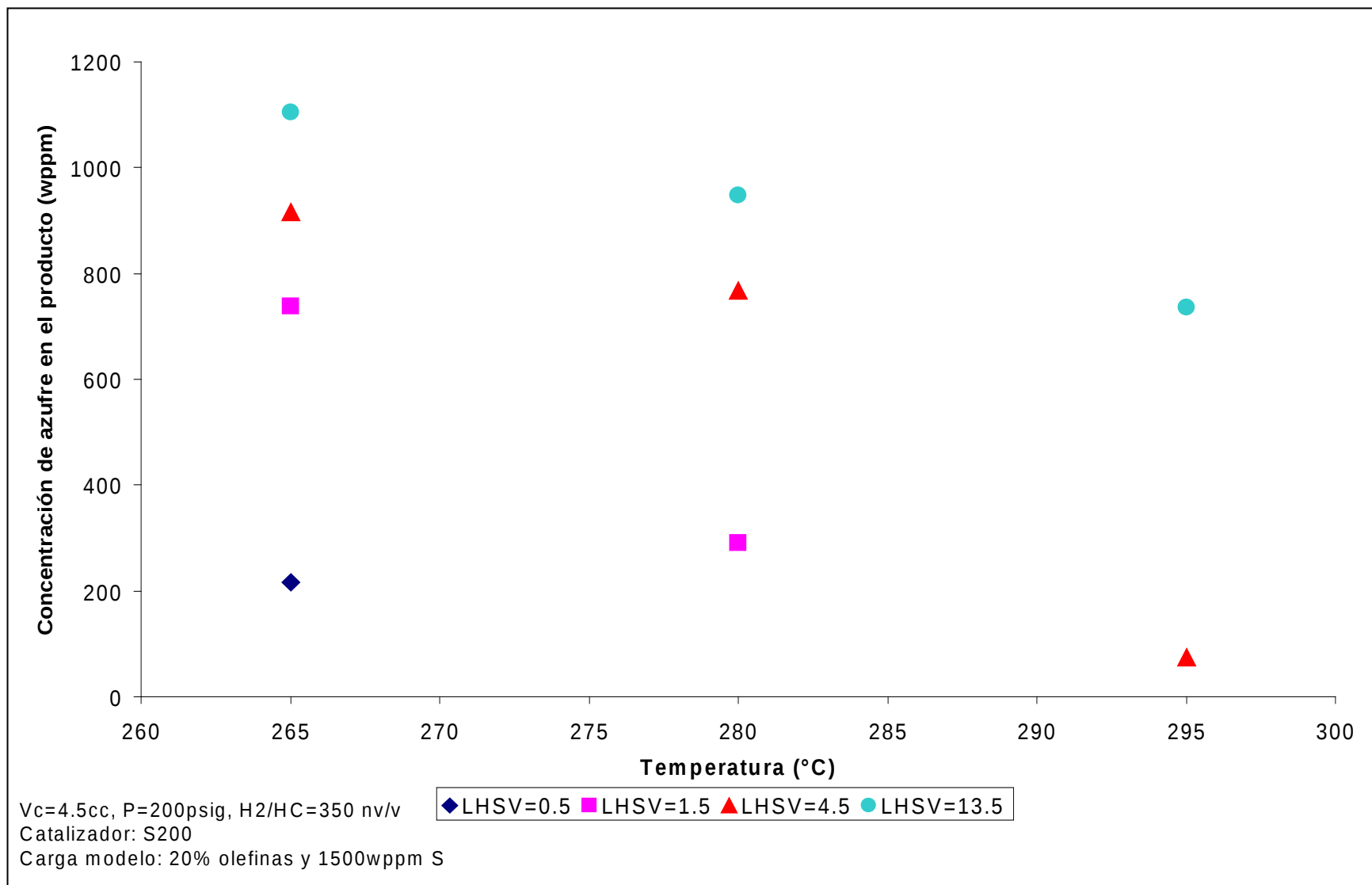


Figura 4.5 Gráfica de hidrodesulfuración total en la planta SAT a distintas velocidades espaciales; $LHSV=[h^{-1}]$

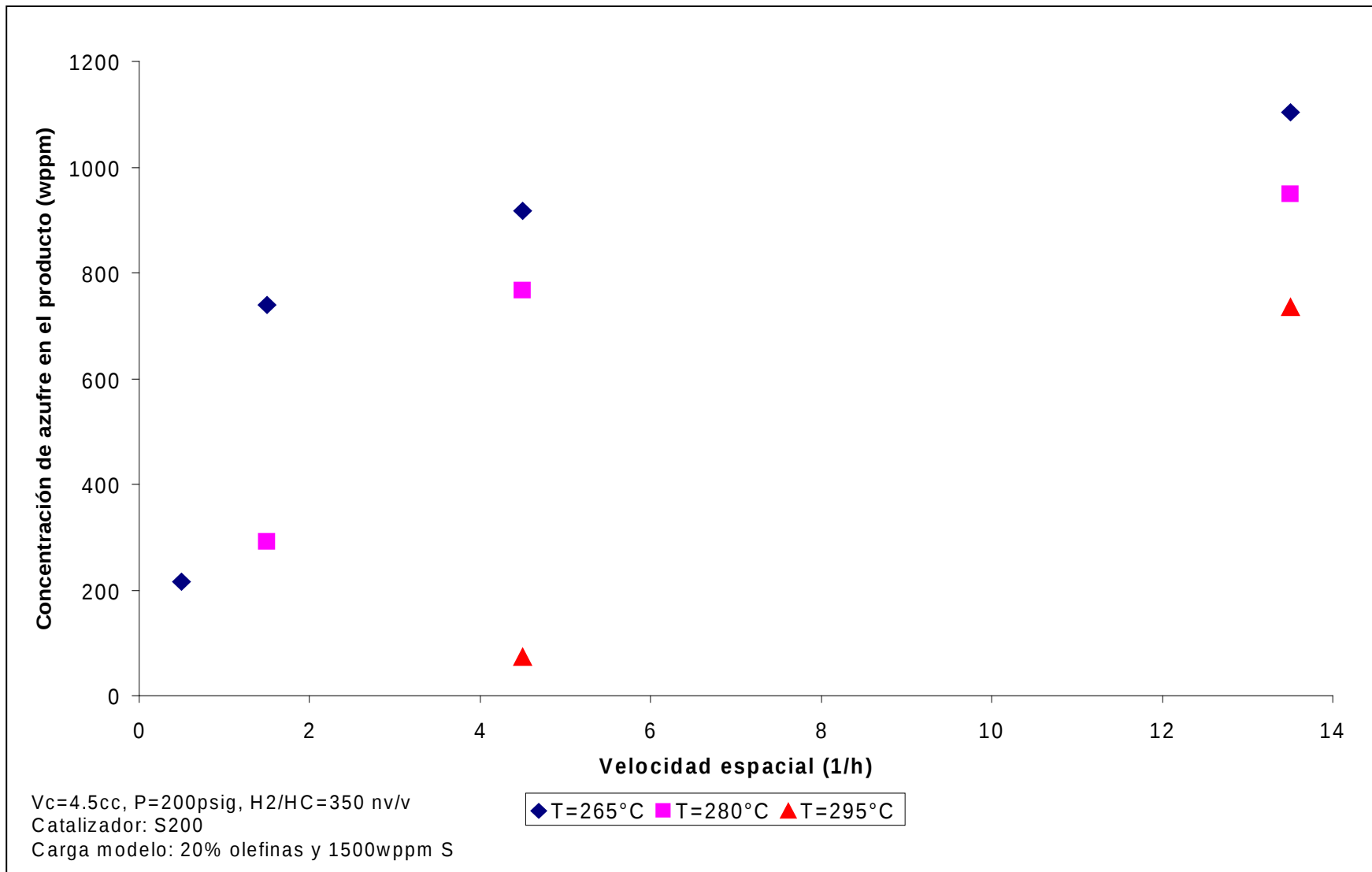


Figura 4.6 Gráfica de hidrodesulfuración total en la planta SAT a distintas temperaturas

En la figura 4.5 se puede observar que a una misma velocidad espacial, al incrementar la temperatura de operación disminuye la concentración de azufre total en el producto, lo cual ocurrió para todas las velocidades espaciales estudiadas, aunque no se pudo observar para la de $0,5\text{h}^{-1}$ debido al diseño experimental planteado. Además, al disminuir el tiempo de residencia de la carga en el lecho del reactor (mayor LHSV) se desfavoreció la desulfuración de la misma, lo cual era lo esperado.

Igualmente, en la figura 4.6 se observa que se obtuvieron las tendencias esperadas en función del azufre total del producto, donde a una misma temperatura, al incrementar la velocidad espacial aumenta la concentración de azufre en el producto, lo cual indica que el catalizador está desulfurando en menor cantidad; lo cual se cumplió para las tres temperaturas de operación establecidas en el lecho catalítico.

Si se observa el diseño experimental planteado, se puede notar que existían condiciones de velocidades espaciales que sólo se evaluarían a una o dos temperaturas ($0,5\text{ h}^{-1}$ y $1,5\text{ h}^{-1}$ respectivamente), al igual que para una temperatura de $295\text{ }^{\circ}\text{C}$ sólo se evaluaban dos velocidades espaciales ($4,5\text{ h}^{-1}$ y $13,5\text{ h}^{-1}$). Por lo tanto, los resultados de dichas condiciones se muestran a continuación en la tabla 4.1:

TABLA 4.1
CONCENTRACIÓN DE AZUFRE EN EL PRODUCTO A DISTINTAS
CONDICIONES EXPERIMENTALES EN LA PLANTA SAT

Temperatura (°C)	LHSV (h ⁻¹)	Concentración de S (wppm)		
		Total	3MTF	BTF
265	0,5	216	205,4	10,6
	1,5	740	731,9	8,1
	4,5	915	905,9	9,1
	13,5	1108	1013,5	94,5
280	1,5	290	268,7	21,3
	4,5	770	752,6	17,4
	13,5	926	876,1	49,9
295	4,5	76	35,7	40,3
	13,5	730	700,9	29,1

En la tabla anterior, se puede observar que a las temperaturas de 265°C y 295°C se obtuvo mayor cantidad de azufre en el producto al incrementar la velocidad espacial, esto respecto al azufre total y al azufre por 3MTF, lo cual era de esperarse ya que el tiempo de contacto entre la carga y la superficie del lecho catalítico es menor y de esta manera la conversión de desulfuración se ve disminuida. En el caso del azufre por BTF no se obtuvo la tendencia esperada, puesto que a las mismas temperaturas mencionadas la desulfuración aumentó al incrementar la velocidad espacial. Asimismo, en la tabla 4.1, se observa como a una velocidad espacial de 1,5h⁻¹ se obtuvo menos cantidad de azufre en el producto respecto al total y al 3MTF, al incrementar la temperatura de operación en el reactor de 265°C a 280°C, lo cual era el comportamiento esperado de acuerdo a lo explicado en la revisión bibliográfica (capítulo II). De igual forma, en este caso también se observó un comportamiento atípico respecto a la concentración de azufre por BTF, la cual aumentó al incrementar la temperatura.

Por otro lado, una vez analizados los resultados provenientes del análisis de azufre discriminado y los obtenidos por fluorescencia de rayos x para el azufre total, se llegó a la conclusión de que la tendencia atípica del BTF se debió a lo mencionado anteriormente (en el capítulo III) respecto los inconvenientes con la técnica de quimioluminiscencia, lo cual conllevó a descartar los resultados obtenidos por la misma ya que también hacía dudar respecto a la desulfuración del 3MTF. Esto ocasionó que el ajuste del modelo cinético planteado tan detalladamente para la desulfuración, tanto del BTF como del 3MTF, tuviese que reemplazarse por el ajuste de la reacción de hidrodesulfuración desde el punto de vista global, sólo en base a la disminución de la concentración del azufre total en el producto.

4.2 HIDROGENACIÓN DE OLEFINAS

Las gráficas que siguen a continuación, muestran el comportamiento de las reacciones de hidrogenación de las olefinas presentes en la carga sintética en la planta SAT, a medida que se modificaban las condiciones de operación establecidas en el diseño experimental.

De la misma manera que se procedió para el análisis de las reacciones de HDS, se muestra inicialmente el comportamiento de la conversión de cada una de las olefinas hacia su parafina correspondiente y, posteriormente se realiza un análisis de la conversión total por hidrogenación en función de las condiciones experimentales establecidas.

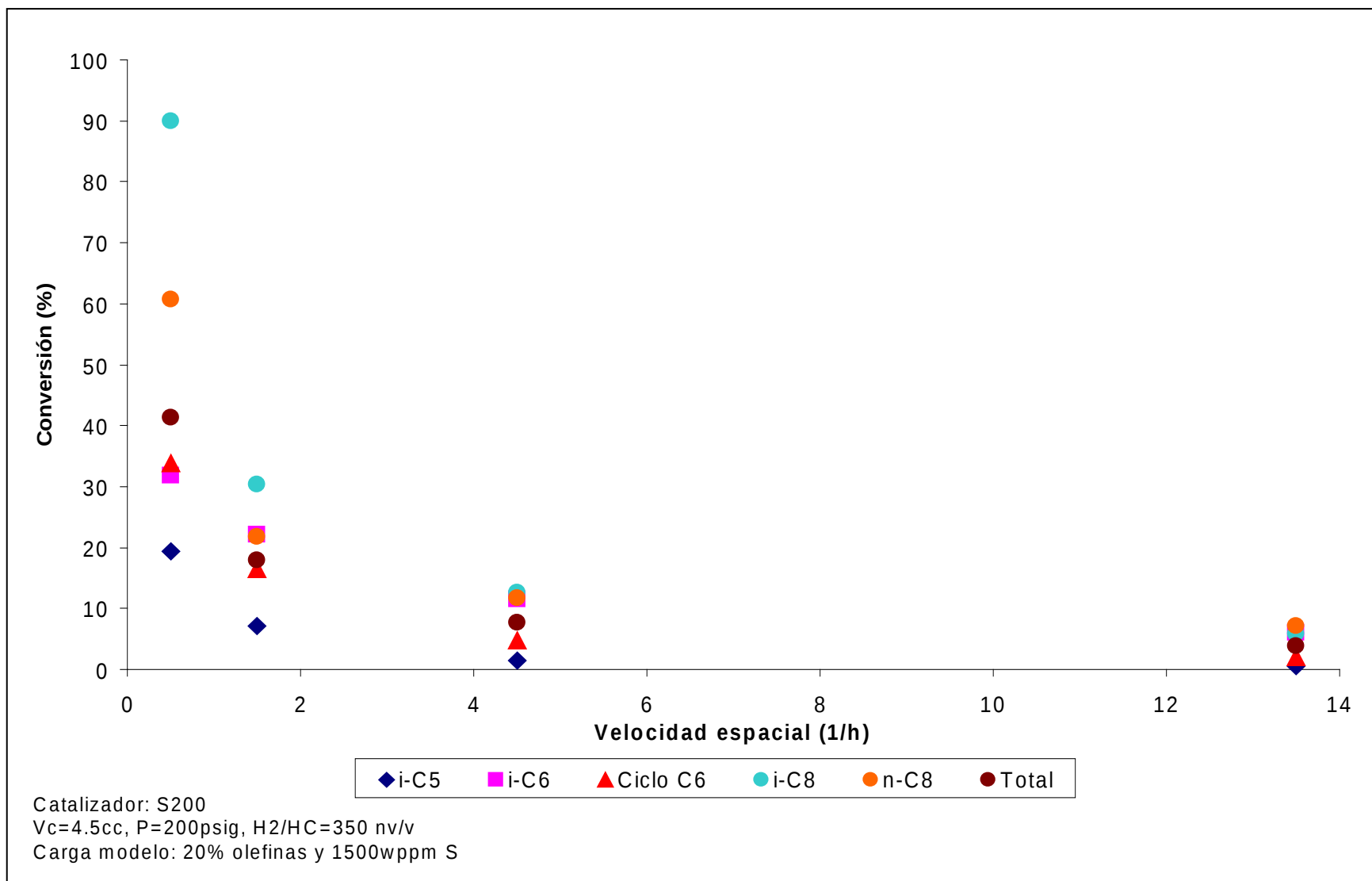


Figura 4.7 Gráfica de hidrogenación de olefinas en la planta SAT a una temperatura de 265°C

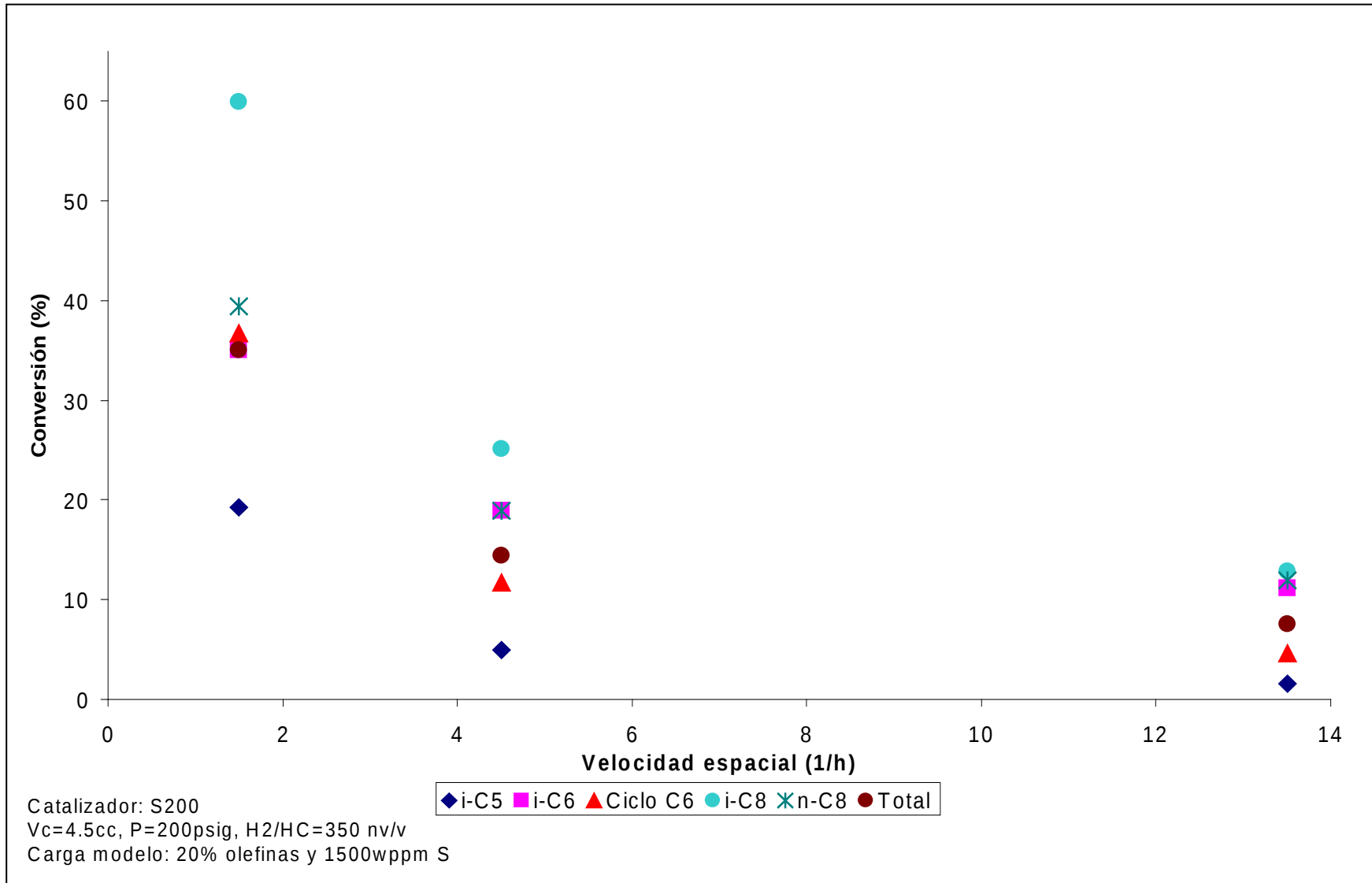


Figura 4.8 Gráfica de hidrogenación de olefinas en la planta SAT a una temperatura de 280°C

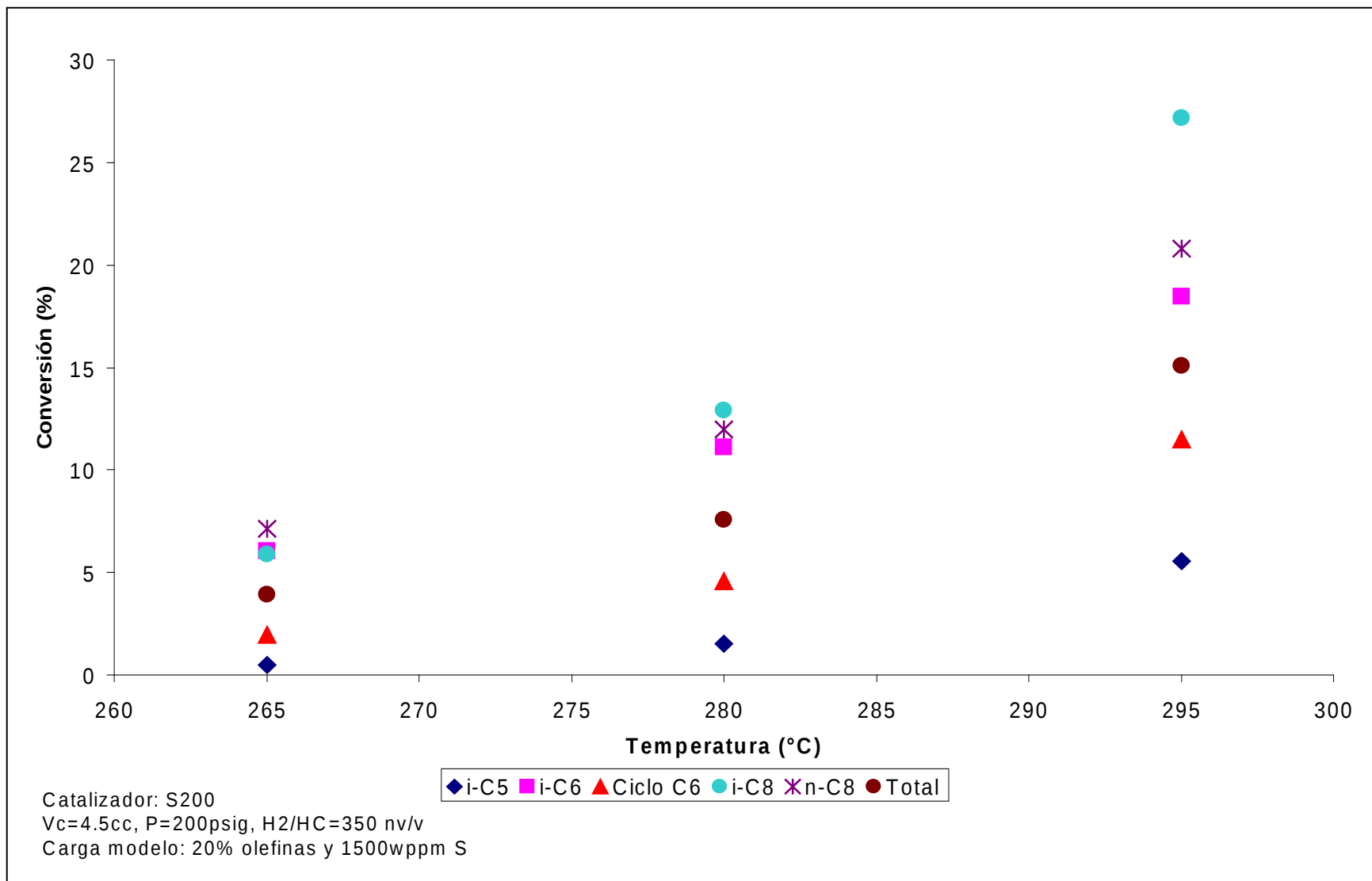


Figura 4.9 Gráfica de hidrogenación de olefinas en la planta SAT a una velocidad espacial de $13,5h^{-1}$

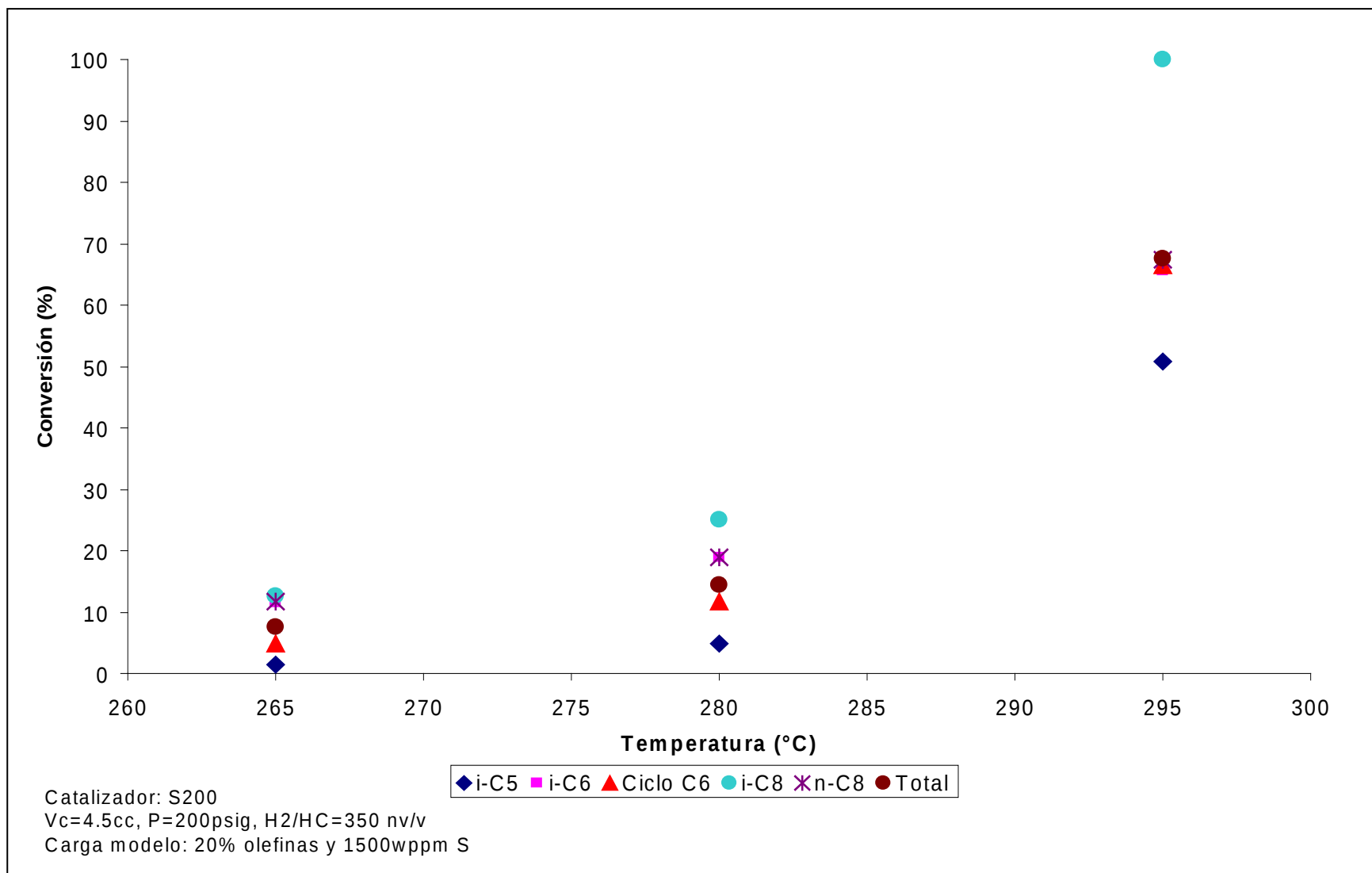


Figura 4.10 Gráfica de hidrogenación de olefinas en la planta SAT a una velocidad espacial de $4,5h^{-1}$

Respecto al comportamiento de la conversión de cada una de las olefinas hacia su parafina correspondiente, se observa en las figuras 4.7 y 4.8, que para las temperaturas de 265°C y 280°C el porcentaje de conversión disminuye a medida que se incrementa la velocidad espacial operacional. Asimismo, en las figuras 4.9 y 4.10 se observa que, para ambas velocidades espaciales establecidas en el lecho, a medida que se incrementaba la temperatura de operación en el reactor aumentaba el porcentaje de conversión por hidrogenación de las olefinas.

De igual forma, así como se explicó en las reacciones de desulfuración, para los puntos experimentales donde no era razonable presentar los resultados a manera de gráfica se realizó la siguiente tabla:

TABLA 4.2
PORCENTAJES DE CONVERSIÓN DE OLEFINAS A PARAFINAS A DISTINTAS
CONDICIONES EXPERIMENTALES EN LA PLANTA SAT

T (°C)	LHSV (h ⁻¹)	Conversión por hidrogenación (%)					
		2-Metil- 2-Buteno	4-Metil- 1-Penteno	Ciclohexeno	2-Metil- 1-Hepteno	1-Octeno	Total
265	0,5	19,40	31,89	33,77	89,86	60,77	41,30
	1,5	7,20	22,08	16,40	30,26	21,72	17,86
	4,5	1,44	11,48	4,81	12,53	11,71	7,60
	13,5	0,49	6,02	1,98	5,87	7,14	3,93
280	1,5	19,23	35,07	36,76	59,89	39,47	35,03
	4,5	4,94	18,91	11,74	25,09	18,88	14,43
	13,5	1,52	11,10	4,60	12,88	11,96	7,59
295	4,5	50,88	65,57	66,51	112,34	67,39	67,52
	13,5	5,55	18,48	11,48	27,18	20,82	15,06

Asimismo, en la tabla anterior se observa que a las temperaturas de 265°C y 295°C el porcentaje de conversión disminuyó, para todas las olefinas de la carga, con el incremento de la velocidad espacial. Igualmente, a una velocidad espacial de 1,5 h⁻¹ se observa que el porcentaje de conversión aumentó al incrementar la temperatura de operación en el lecho catalítico.

De acuerdo a las cuatro gráficas presentadas anteriormente y a la tabla 4.2, se observó que la mayor conversión se obtuvo en los compuestos de cadena más larga contenidos en la carga sintética (C₈); encontrándose que se hidrogenó en mayor cantidad el iC₈ que el nC₈ aunque a priori podría esperarse lo contrario. Esto se explica si se tiene en cuenta el equilibrio de hidrogenación-deshidrogenación que está siempre presente en un medio hidrogenante, el cual es más favorable hacia la deshidrogenación para el nC₈ que para el iC₈, ya que el 1-Octeno presenta muchas isomerizaciones de la posición del doble enlace, mientras que el 2-Metil-1-Hepteno por tener el grupo metilo justo en la posición del doble enlace, solo permite una isomerización del mismo. Por lo tanto, no sería correcto decir que el 1-Octeno se hidrogenó en menor cantidad sino que éste se encontró en un equilibrio mientras se hidrogenaba y de deshidrogenaba hacia otro isómero.

Lo anteriormente descrito, se comprobó mediante un análisis de espectroscopía de masa (GC/MS) que se mandó a realizar con el equipo de química analítica a una de las muestras recolectadas, donde se identificaron para el 1-Octeno sus isómeros: E-2-Octeno, Z-2-Octeno, E-3-Octeno, Z-3-Octeno y Z-4-Octeno, mientras que para el 2-Metil-1-Hepteno sólo se identificó el 2-Metil-2-Hepteno.

De igual forma, tanto en las figuras 4.7, 4.8, 4.9 y 4.10 como en la tabla 4.2, se observa que la olefina que menos se hidrogenó, en las nueve condiciones experimentales, fue la iC₅ (2-Metil-2-Buteno). Esto se explica tomando en cuenta lo corta de la cadena principal, en la que además la posición del grupo metilo sustituyente es justo en uno de los carbonos del doble enlace, lo cual disminuye la

densidad electrónica del mismo y de ésta manera se desfavorece la adsorción de dicha olefina sobre el sitio activo, ya que éste atrae a los compuestos más electronegativos.

A continuación, se muestran las gráficas de conversión de olefinas en base a la suma de las hidrogenaciones de todas las olefinas presentes en la carga, esto a manera ya no de ver cual de ellas se hidrogena en mayor proporción sino de observar cuánta actividad hacia la hidrogenación presentaba el catalizador comercial de HDS montado en la planta SAT, para posteriormente mostrar su selectividad hacia la SHDS.

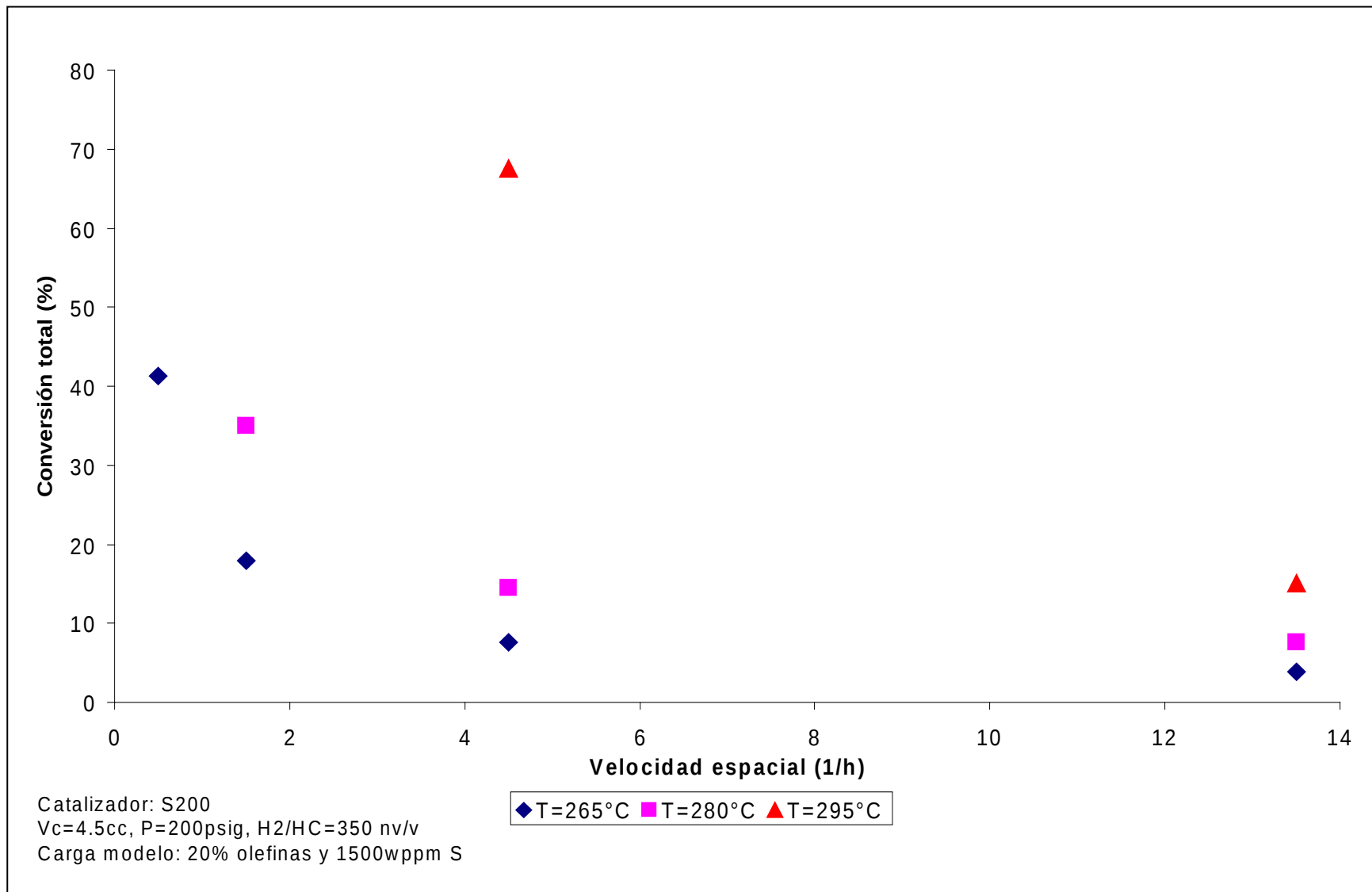


Figura 4.11 Gráfica de hidrogenación total de olefinas en la planta SAT a distintas temperaturas

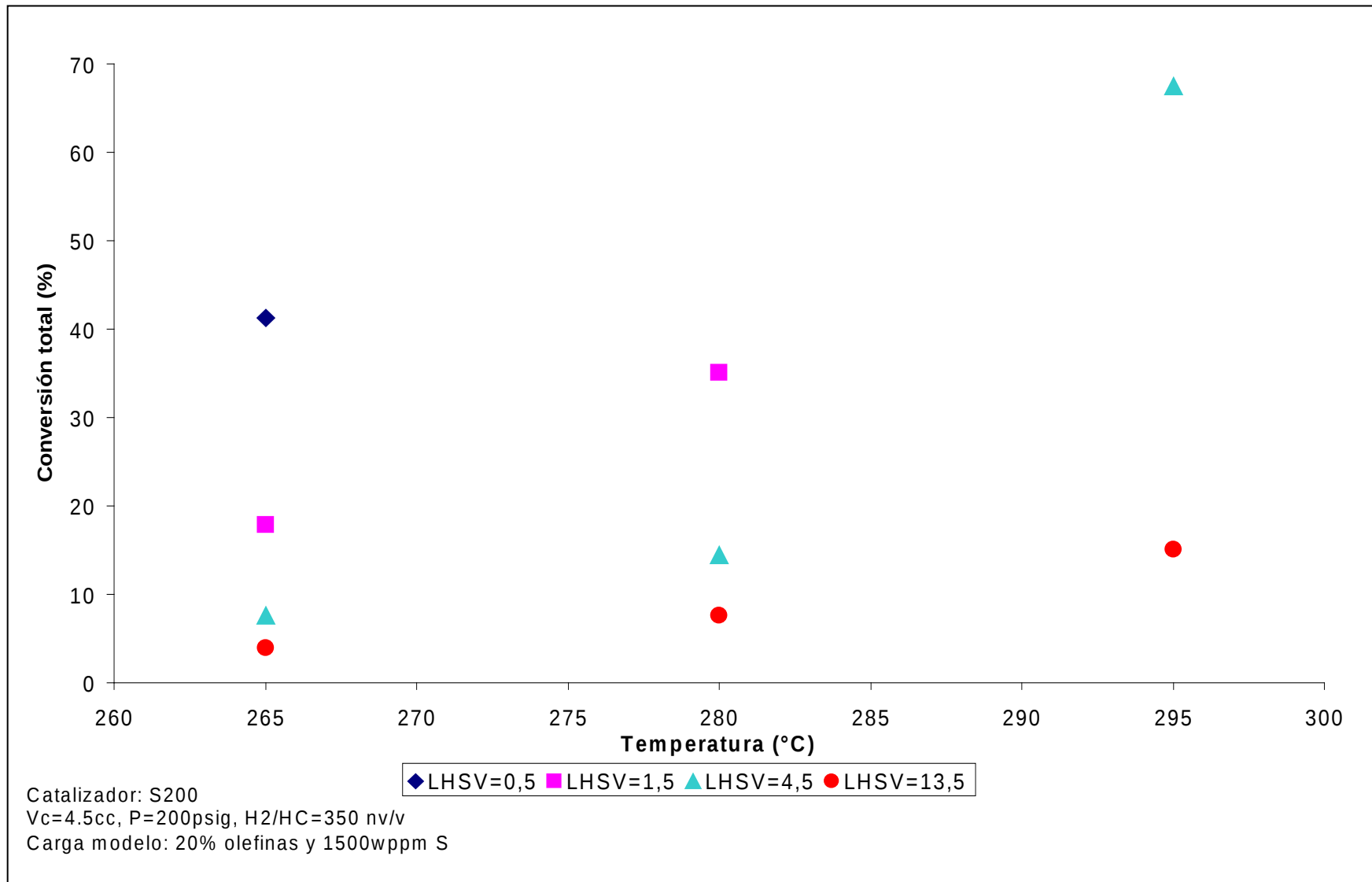


Figura 4.12 Gráfica de hidrogenación total de olefinas en la planta SAT a distintas velocidades espaciales; $LHSV=[h^{-1}]$

Como se discutió con los distintos tipos de olefinas, en la figuras 4.11, se observa claramente que a una misma temperatura, el porcentaje de conversión total también disminuyó a medida que se incrementaba la velocidad espacial en el lecho, lo cual se cumplió para las tres temperaturas establecidas.

De igual forma, en la figura 4.12 se observa que a una misma velocidad espacial operacional la conversión total aumentaba junto con el incremento en la temperatura del lecho catalítico, lo cual también se cumplió para las cuatro velocidades espaciales establecidas.

4.3 SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR

Tomando en cuenta que la selectividad requerida en un catalizador de SHDS se refiere a la actividad que éste tiene de desulfurar los compuestos azufrados contenidos en la carga con la menor cantidad posible de hidrogenación de olefinas, se realizó una gráfica de hidrogenación en función de la hidrodesulfuración para identificar el punto operacional más adecuado para tal fin en la planta SAT con el catalizador comercial S200. A continuación se muestra dicha gráfica de selectividad:

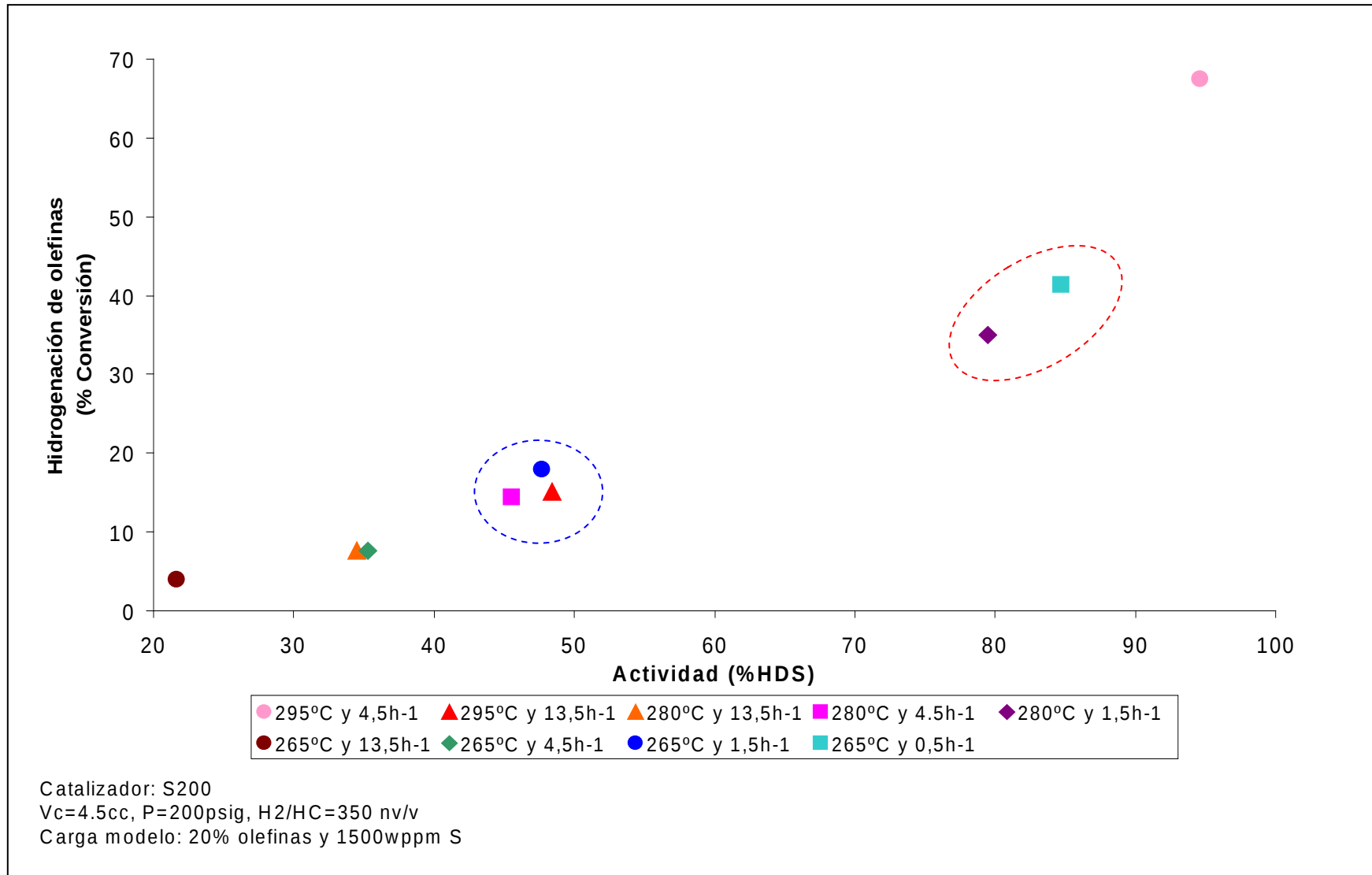


Figura 4.13 Gráfico de selectividad del catalizador S200 en la planta SAT

Para operar la planta SAT con el catalizador S200 y la carga sintética empleada en esta investigación, y obtener los mejores resultados posibles para la SHDS, se debe operar en las secciones señaladas en la gráfica anterior, de acuerdo a la rigurosidad requerida por el operador, esto a manera de conseguir desulfurar al máximo la carga con la menor conversión por saturación de olefinas.

De la zona punteada en azul, se recomienda el punto operacional en rosado (280°C y $4,5\text{h}^{-1}$) y de la zona punteada en rojo se recomienda el punto púrpura (280°C y $1,5\text{h}^{-1}$). Las bases para dicha afirmación son que en esos dos puntos operacionales se favorece la hidrodesulfuración selectiva requerida, con un equilibrio entre el consumo energético y el tiempo requerido para la operación. De igual forma, con la disponibilidad de la curva de selectividad del catalizador empleado en la planta SAT, queda a criterio del futuro equipo de trabajo el seleccionar las condiciones que favorezcan sus requerimientos.

Por otro lado, cabe destacar, que una vez diseñada y construida la planta, y realizado el procedimiento descrito en el marco metodológico, era necesario realizar esta serie de experimentos con un catalizador comercial con el fin de verificar el correcto funcionamiento de la planta SAT. Luego, al obtener las tendencias esperadas, tal como se discutió en este capítulo, es correcto decir que la puesta a punto de la unidad experimental fue exitosa, lo cual arroja una data experimental razonablemente buena para el ajuste matemático del modelo cinético propuesto en este trabajo de grado para una carga sintética que simula una nafta de conversión de alto contenido olefínico, en un reactor de lecho fijo con flujo de tipo pistón.

CAPÍTULO V

DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO

En esta sección se describe el procedimiento llevado a cabo para formular el modelo matemático de HDS para la nafta de conversión seleccionada, con la finalidad de describir la cinética del proceso de SHDS para cargas de alto contenido olefínico. Así mismo, se explica detalladamente el procedimiento mediante el cual se realizó el ajuste de los parámetros cinéticos necesario para la validación del modelo matemático obtenido.

5.1 MECANISMOS DE REACCIÓN EN EL LECHO SHDS DE LA PLANTA SAT

A continuación, se muestran los esquemas de reacción planteados en el presente trabajo de investigación para los tipos de reacciones que se llevan a cabo en un lecho de hidrodeshulfuración selectiva de naftas.

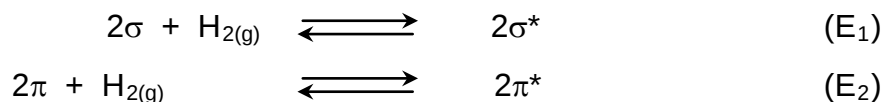
5.1.1 Formación de los sitios hidrogenantes

En los mecanismos de reacción planteados en esta investigación para las reacciones de SHDS se proponen dos tipos de sitios sobre la superficie del catalizador, los cuales se requieren que tengan carácter hidrogenante. El planteamiento de que las reacciones de SHDS no ocurren sobre un solo sitio se fundamenta en investigaciones que ha reportado G. Froment (1994), quien demostró con suficiente evidencia que los pasos de hidrogenólisis y de hidrogenación en moléculas de dibenzotiofeno con distintos sutituyentes ocurren sobre distintos sitios.

Como se explicó en el capítulo de las bases teóricas, la forma mundialmente aceptada para los sitios activos tipo $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es la sulfurada, por lo tanto, los sitios activos que se proponen presentan dicha forma, unos con más azufre que el otro; ya que la actividad de estos sitios se le atribuye a la densidad electrónica aportada por su estructura configuracional y, en esta investigación, también al carácter hidrogenante que estos posean.

Estos sitios son denominados sitios sigma y sitios pi, y el asterisco sobre ellos significa que tienen carácter hidrogenante. Por lo tanto, para todas las reacciones propuestas se dispone de cuatro tipos de sitios sobre la superficie

y las reacciones de formación de los mismos son reacciones de adsorción disociativa del hidrógeno sobre la superficie del catalizador, formando así las especies hidrogenantes tal como se muestra a continuación:



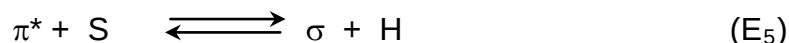
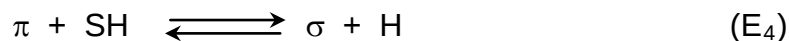
5.1.2 Interconversión de sitios: efecto del H_2S

Como se ha venido discutiendo desde el año 1979 (Froment, 2004), debido a la diferencia de estados de oxidación entre los sitios de hidrogenólisis y los de hidrogenación, dentro de un reactor de HDS se da lugar a una interconversión entre ellos. En ese momento, Delmon le atribuyó ese efecto a la presencia de unas especies muy reactivas denominadas “H-spillover” lo cual fue ampliamente discutido hasta el año 2000, donde se añaden los resultados de un estudio realizado por Kasztelan que indicaba convincentemente que dicha interconversión también era posible por el H_2S .

En el año 2004, G. Froment realizó un estudio con moléculas modelo de benzotiofeno y dibenzotiofeno donde modeló y simuló las operaciones catalíticas llevadas a cabo en un reactor real de HDS; a partir de dicho estudio se planteó que tanto la presencia de hidrógeno como la del H_2S producido condicionan la actividad y selectividad de estos catalizadores. Por estas razones, se decidió tomar en cuenta dicho planteamiento en la modelación cinética de la presente investigación, con el fin de demostrar lo propio con una carga sintética que simula una nafta de conversión y bajo las condiciones seleccionadas. La reacción planteada es la siguiente:



Es decir, a fin de mostrar la diferencia entre los sitios, un balance atómico de los mismos sería:



5.1.3 Conversión de olefinas

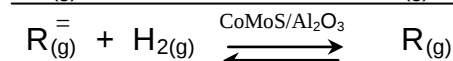
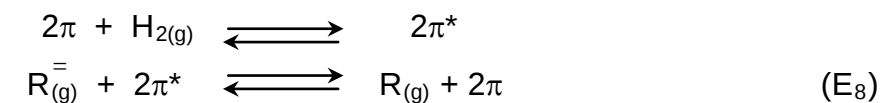
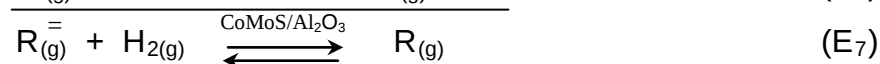
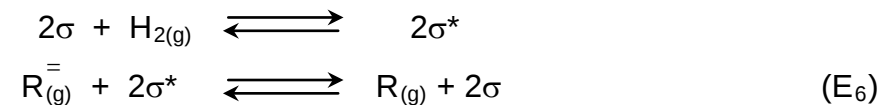
Hidrogenación-deshidrogenación de olefinas: (HyDO)

En el mecanismo descrito a continuación, para la reacción de hidrogenación de olefinas, se plantea un primer paso de adsorción disociativa del hidrógeno sobre la superficie del catalizador, tal como se mencionó anteriormente (ver reacciones E_1 y E_2). Posteriormente, se planteó el ataque simultáneo de la olefina en fase gas sobre dos de los sitios hidrogenantes generados y, de manera concertada, se produce el hidrocarburo saturado y se desorbe junto con la regeneración de los sitios. Cabe destacar que para que esto ocurra los sitios deben ser vecinos y estar a una distancia aproximadamente igual a la distancia que exista entre los dos átomos de carbono que forman el enlace pi de la olefina.

Este procedimiento se plantea por dos vías posibles (ver E_6 y E_8), las cuales se proponen que ocurren de manera competitiva, es decir, que la saturación de las olefinas se puede dar tanto sobre los sitios σ^* como en los π^* ya que ambos son de carácter hidrogenante.

Cabe destacar, que las reacciones de isomerización de las olefinas no se plantearon como un paso más del esquema, sino que se propone que esto ocurre debido al mismo equilibrio de hidrogenación-deshidrogenación de las mismas, ya que si las condiciones cinéticas se prestan para que ocurra la reacción inversa (deshidrogenación de la parafina), la olefina que se genera buscaría su estabilidad química pudiéndose obtener la isomerización del doble enlace. Cabe destacar que bajo las condiciones del proceso, debido a las propiedades químicas del catalizador no es posible obtener isomerización

mediante transposición de los grupos metilo sino solamente de la posición del doble enlace.



Recombinación: (ROM)

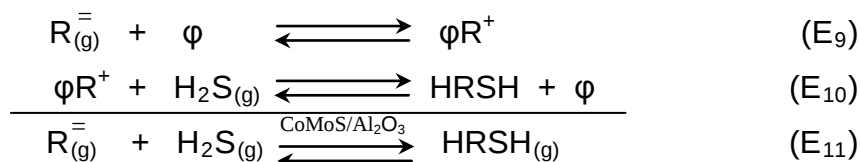
En este trabajo de investigación, se decidió realizar una propuesta de la posible vía mediante la cual se da el fenómeno de recombinación durante los procesos de SHDS, tomando en cuenta que no existe información acerca de las vías de reacción por la cual ocurre dicho fenómeno, sino que existen muy pocos estudios donde solo atribuyen la aparición de mercaptanos en el producto, o durante el transcurso de la reacción, a la reacción de las olefinas con el H_2S que se va formando en el proceso.

Cabe destacar que el mecanismo planteado se estableció de manera heterogénea debido a que, por el mismo desconocimiento acerca del mismo, se realizó un ensayo sin catalizador con el lecho del reactor cargado con cerámica inerte, donde se alimentó la carga sintética dopada con 2000 ppm de H_2S a partir del dimetil disulfuro y no se observó la presencia de mercaptanos en el producto (analizado mediante espectroscopía de masa) ni interferencia alguna en la conversión de las olefinas, lo que llevó a pensar que son los mismos sitios activos sulfurados presentes en la superficie del lecho catalítico quienes aceleran o promueven la velocidad de esta reacción no deseada en el proceso de SHDS.

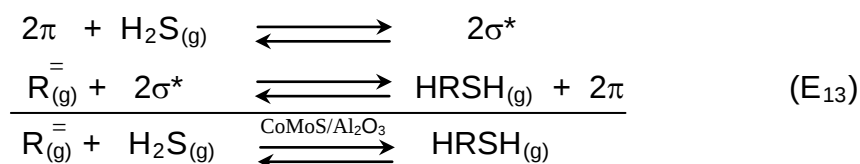
En el primer mecanismo planteado se establece que la olefina, por su naturaleza electronegativa, sufre una adición electrofílica vía carbocatión.

Esto, asumiendo que sobre la alúmina existen sitios ácidos bronsted que no se pueden evitar durante la preparación de este soporte. En una primera etapa, la molécula de la olefina en fase gas se adsorbe sobre dicho sitio H^+ , el cual es capaz de protonar al carbón con el cual forma un enlace sigma y, en una segunda etapa, ocurre la adición del ácido sobre el carbono protonado por medio de la electronegatividad del átomo de azufre, donde de manera concertada es éste quien se protona para luego dar paso a la transposición del hidrógeno; de manera que se estabilice la molécula y se desorba posteriormente el producto azufrado regenerándose el sitio activo.

A continuación se muestra dicho mecanismo:



El segundo mecanismo planteado propone que en la recombinación, al igual que en la saturación, la olefina en fase gas se adsorbe mediante los pares de electrones libres del enlace pi sobre dos sitios activos hidrogenantes vecinos, esta vez obligatoriamente del tipo sigma. En este caso, la reacción concertada tiene una barrera energética diferente, tal que en lugar de desorber el sitio sigma sin el hidrógeno disponible se genera un sitio tipo pi sobre la superficie del catalizador. Esto se entiende claramente si se toma en cuenta la reacción E_3 planteada anteriormente y, por lo tanto, mediante la recombinación también se obtiene el mismo efecto de interconversión de sitios en la superficie.



5.1.4 Hidrodesulfuración

Vía hidrogenólisis o vía directa: (HDS-DDS)

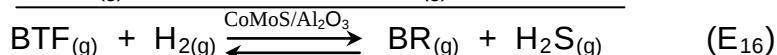
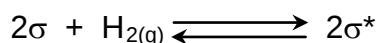
A continuación, se describe el mecanismo planteado en este trabajo de investigación, para la desulfuración de moléculas sin la hidrogenación previa de todas las insaturaciones de la misma.

En la vía de reacción propuesta, tanto para el benzotiofeno (BTF) como para el 3-metil tiofeno (3MTF), se establece la adsorción molecular del reactante en sitios hidrogenantes de tipo sigma sobre la superficie del catalizador; esto por medio del azufre del reactante.

Debido a la diferencia estructural entre las moléculas azufradas de la carga estudiada, se planteó un mecanismo distinto para cada una, donde cada paso elemental ocurre de manera concertada. A continuación se describen detalladamente:

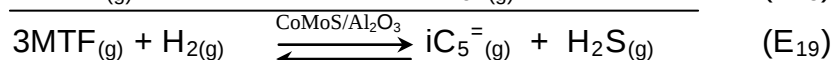
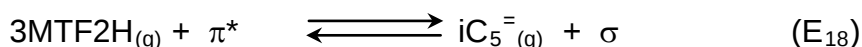
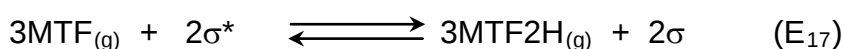
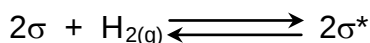
- Para el BTF:

Al formarse el enlace entre el S del reactante con el sitio σ^* , se debilita la fuerza de enlace entre los átomos de carbono y el azufre; por esta razón, se rompe uno de los enlaces C-S de la molécula (hidrogenólisis), formándose un mercaptano (BSH) sobre la superficie y posteriormente se desorbe el mismo a la vez que se regenera el sitio sigma aunque sin el carácter hidrogenante debido a que éste cedió un átomo de hidrógeno a la molécula para estabilizarla. Posteriormente, en otra etapa, este mercaptano se adsorbe sobre un sitio tipo pi, formándose un intermediario donde la fuerza de enlace entre el azufre y la superficie es mucho mayor que la del azufre con el átomo de carbono debido a la densidad electrónica característica de los sitios activos de HDS y, por lo tanto, se desorbe el producto desulfurado manteniendo su insaturación y se forma un sitio sigma (ver reacción E₃ y el balance atómico en E₄).



- Para el 3MTF:

Al adsorberse el 3MTF sobre dos sitios sigma, debido a la diferencia en las fuerzas de enlace, éstos sitios ceden su átomo de hidrógeno disponible a la molécula azufrada, quedando ésta di-hidrogenada y al estabilizarse se desorbe junto con la regeneración de los sitios σ . Posteriormente, la molécula di-hidrogenada (con uno de los enlaces C-S debilitados) reacciona con un sitio pi hidrogenante el cual realiza la hidrogenólisis originando la desorción de un producto desulfurado insaturado ($iC_5^=_{(g)}$) más un sitio sigma. Para la comprensión del balance de los pasos elementales mencionados para dar lugar a la reacción global E_{19} se recomienda ver el balance mostrado en E_5 tomando en cuenta la reacción E_3 .



Vía hidrogenación: (HDS-Hyd)

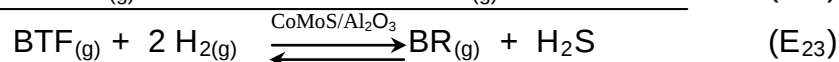
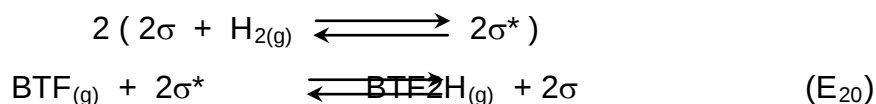
En la formulación del mecanismo de reacción para la hidrodeshidrosulfuración vía hidrogenación, se plantearon etapas sucesivas de hidrogenación de los dobles enlaces presentes en las moléculas azufradas hasta debilitar el enlace C-S de manera tal que fuese posible la hidrogenólisis.

Al igual que en la HDS-DDS, la primera etapa se establece la adsorción molecular del reactante sobre sitios hidrogenantes tipo sigma y luego, se

plantean mecanismos distintos para cada una de las moléculas de la carga tal como se describe a continuación:

- Para el BTF:

En la primera etapa de adsorción mencionada, se desorbe el benzotiofeno dihidrogenado (BTF₂H) y se forman nuevamente los sitios sigma sin el hidrógeno disponible ya que los cedieron a la molécula. Posteriormente, al igual que en E₁₈, un sitio pi hidrogenante realiza la desulfuración de la molécula, obteniendo el producto desulfurado insaturado (BR⁼_(g)) y un sitio sigma. Finalmente, en otra etapa de hidrogenación (igual que en E₆) el producto desulfurado gaseoso ataca a dos sitios sigma hidrogenantes sobre la superficie del catalizador, produciendo su equivalente hidrogenado y regenerando el sitio σ.



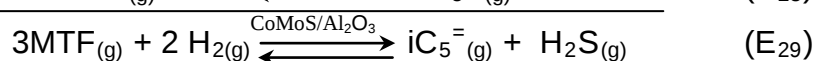
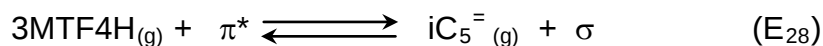
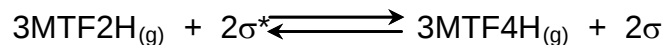
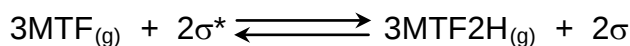
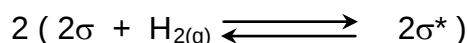
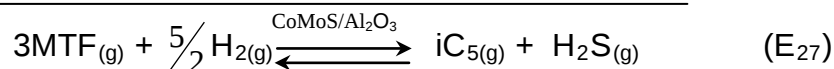
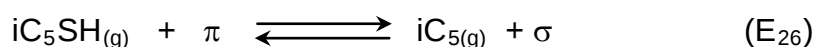
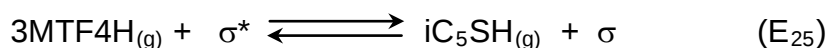
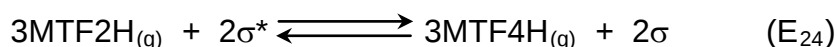
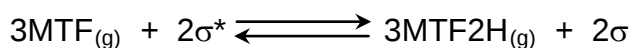
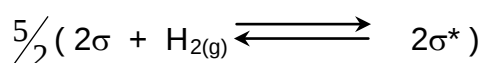
- Para el 3MTF:

Como se observa hasta la reacción E₂₄, la molécula azufrada se va saturando sucesivamente mediante la adsorción y desorción sobre sitios sigma hidrogenantes, obteniéndose el 3-metil tiofeno dihidrogenado (3MTF₂H) y el 3-metil tiofeno tetrahidrogenado (3MTF₄H), respectivamente. Luego, una vez desorbido el 3MTF₄H se plantea dos vías, de acuerdo a la disponibilidad de sitios y a las energías de activación que exista en el momento.

En la primera vía (E₂₅, E₂₆, E₂₇) nuevamente un sitio σ* es capaz de ceder un átomo de hidrógeno para dar paso a la formación de un mercaptano (al

igual que en E₁₄) quien posteriormente es desulfurado mediante la transformación de un sitio π en σ , y se desorbe el producto saturado.

En la otra vía propuesta (E₂₈, E₂₉) el 3MTF₄H se adsorbe sobre un sitio π hidrogenante a través del átomo de azufre del mismo y, al igual que en E₁₈ y E₂₁, se produce un desulfurado insaturado ($iC_5^=$ (g)) con la transformación de dicho sitio en uno sigma.

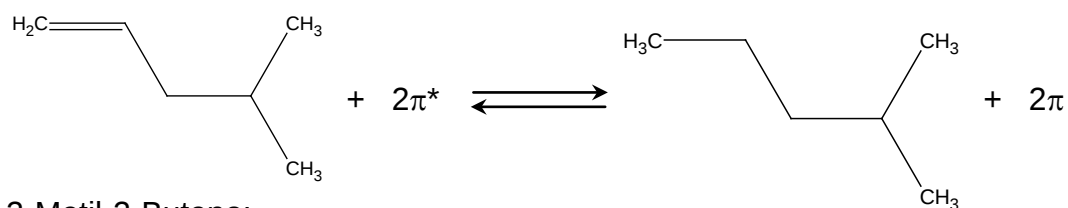
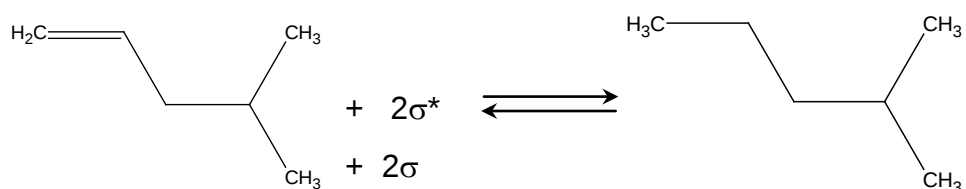
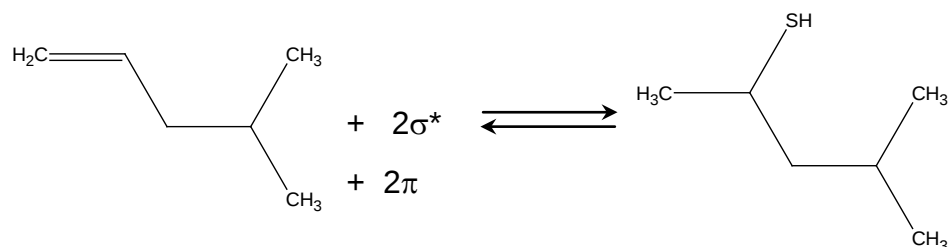


5.2 REACCIONES DETALLADAS PARA LAS MOLÉCULAS DE LA CARGA

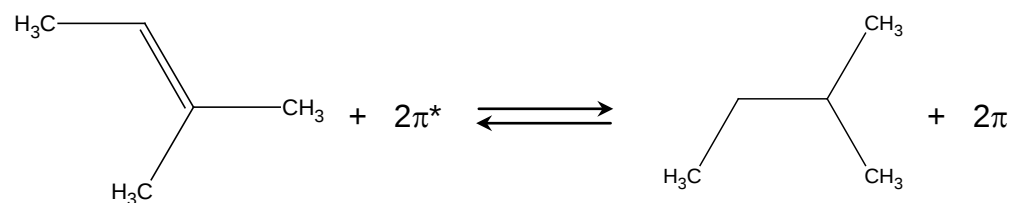
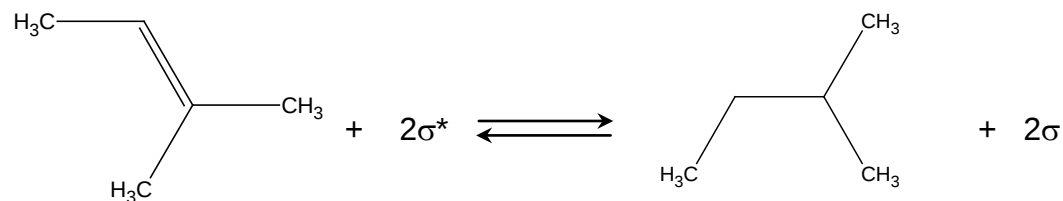
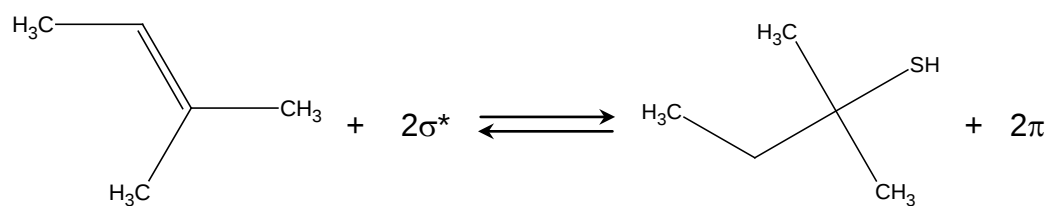
A continuación se muestran todas las reacciones posibles, en el lecho de SHDS, de acuerdo a los mecanismos de reacción planteados en el aparte 5.1 y en función de los componentes de la carga sintética estudiada.

5.2.1 Olefinas

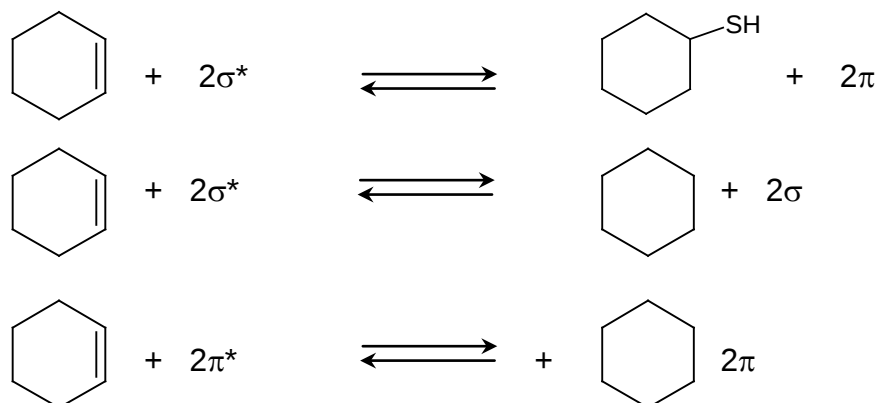
- 4-Metil-1-Penteno:



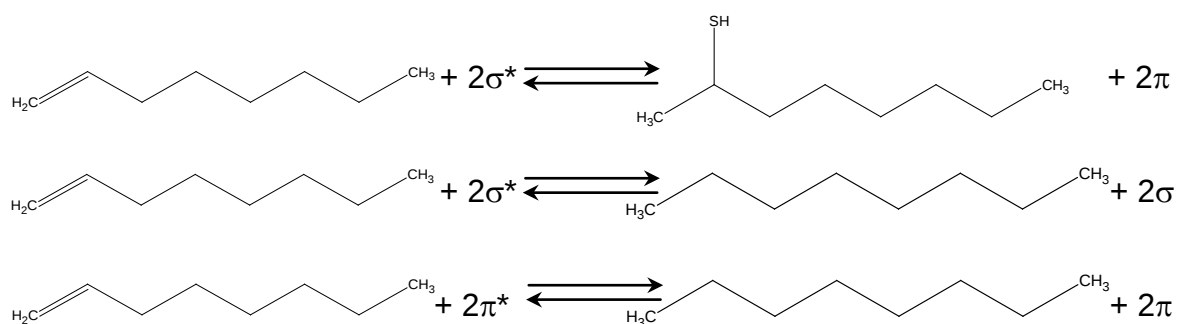
- 2-Metil-2-Buteno:



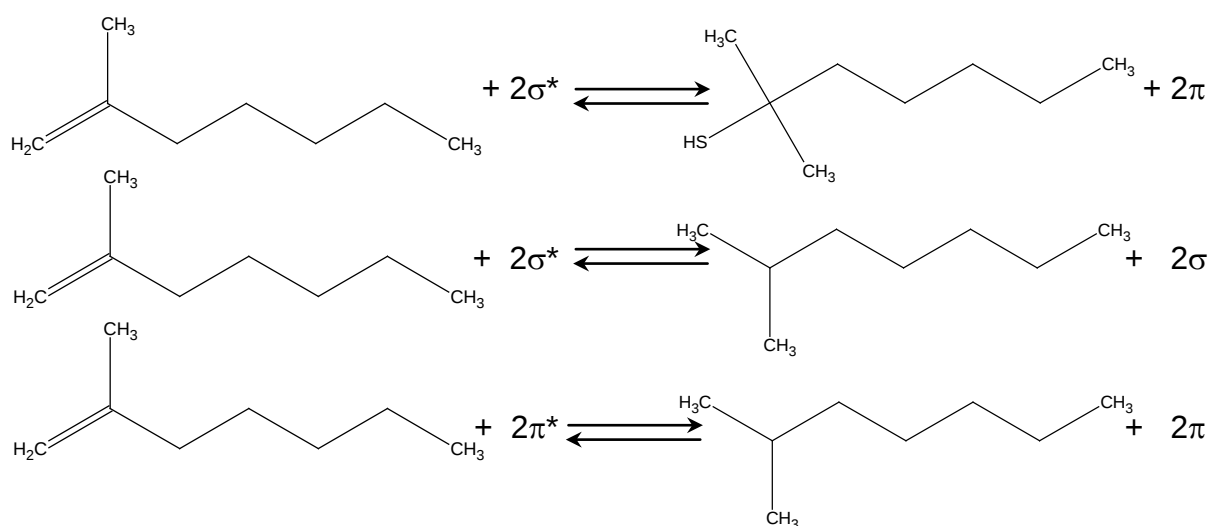
• Ciclohexeno:



• 1-Octeno:



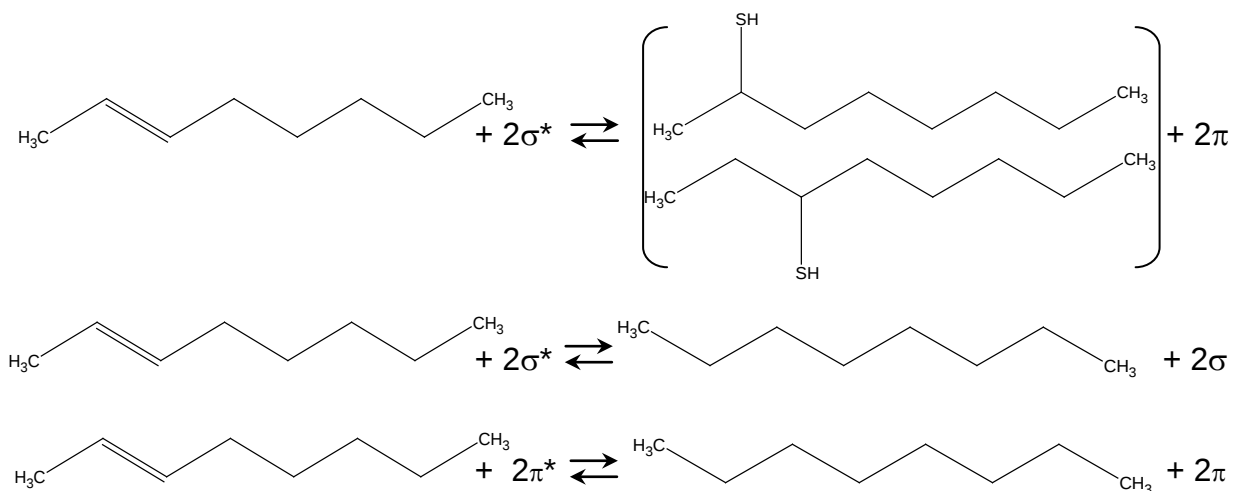
• 2-Metil-1-Hepteno:



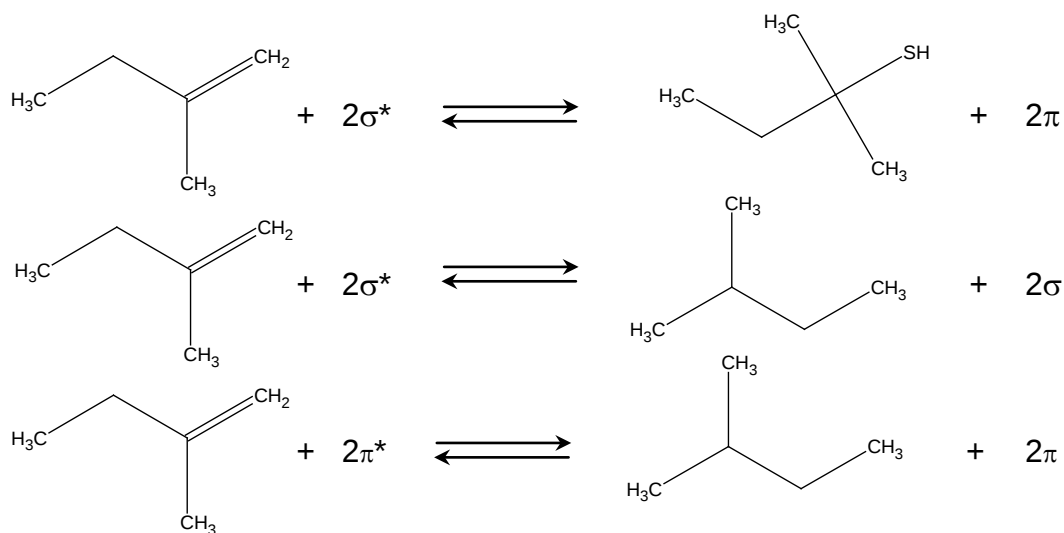
5.2.2 Isómeros de las olefinas

De acuerdo a los posibles isómeros de cada una de las olefinas, se tiene:

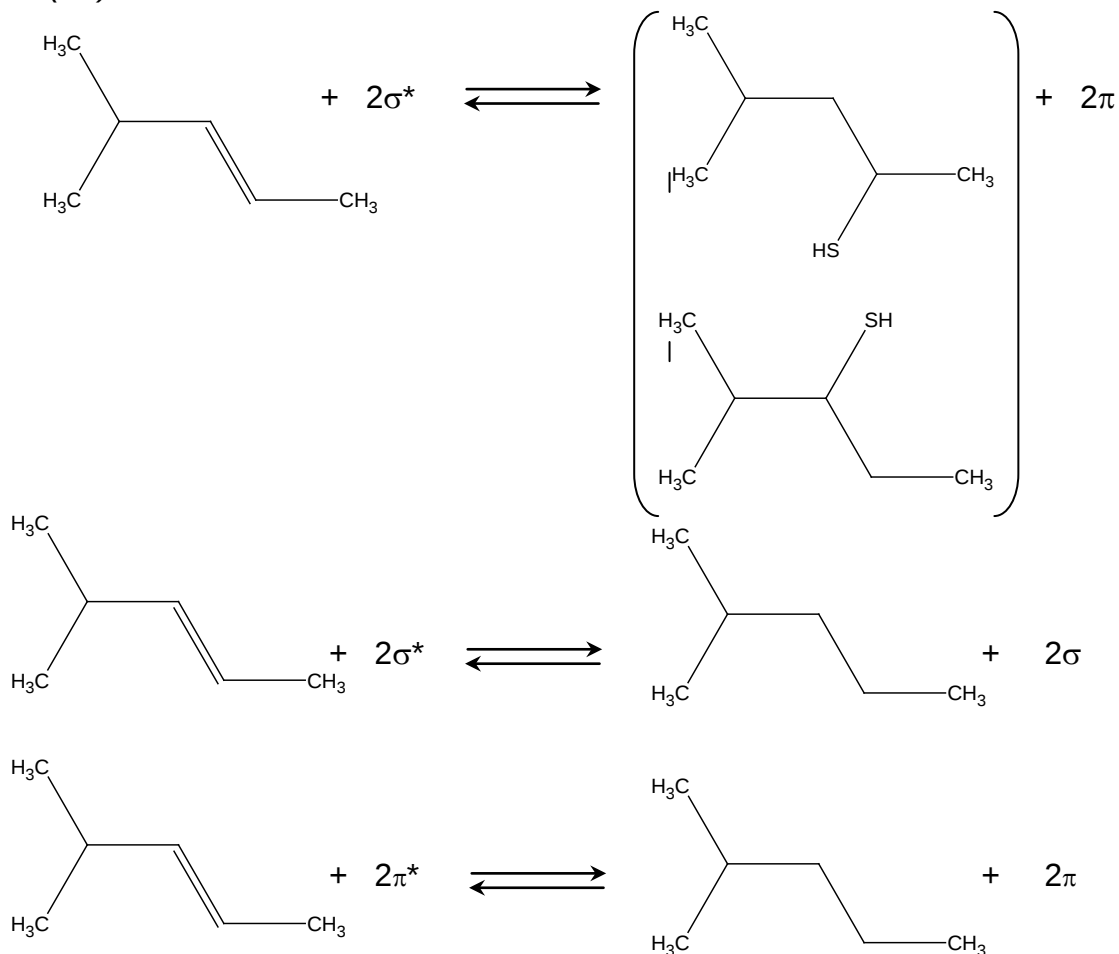
- 2-Octeno:



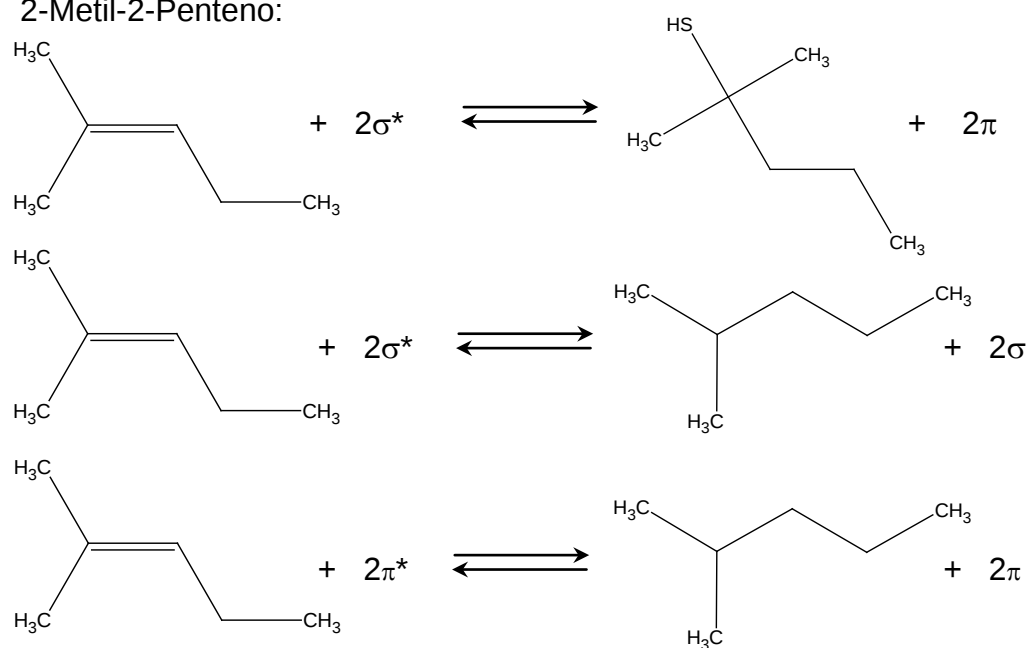
- 2-Metil-1-Buteno:



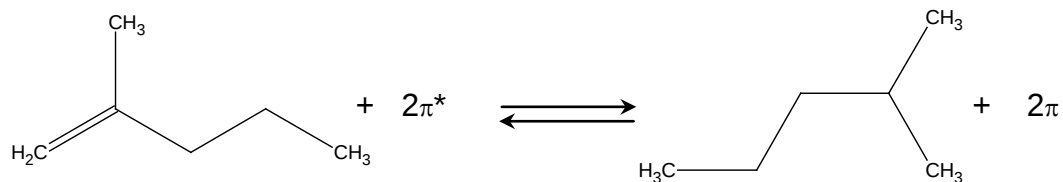
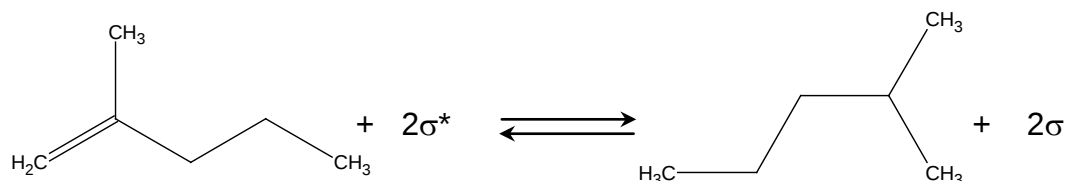
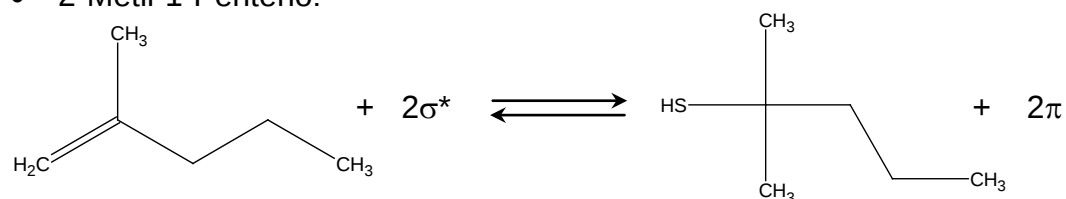
• (2E) 4-Metil-2-Pentino:



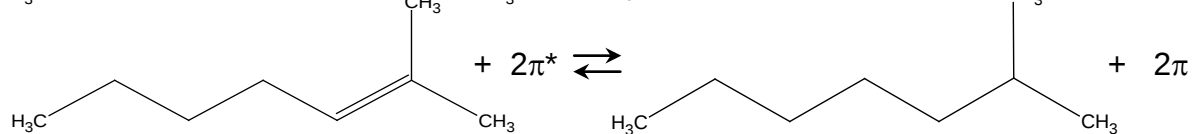
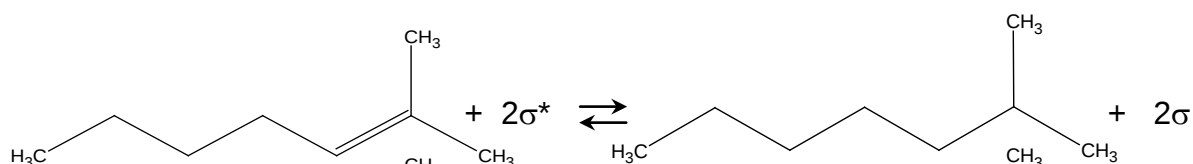
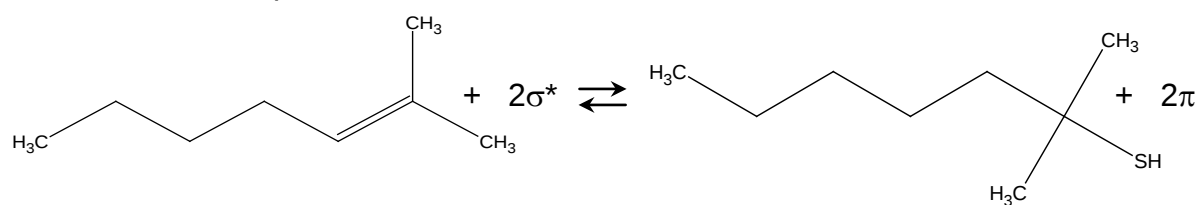
• 2-Metil-2-Pentino:



• 2-Metil-1-Penteno:

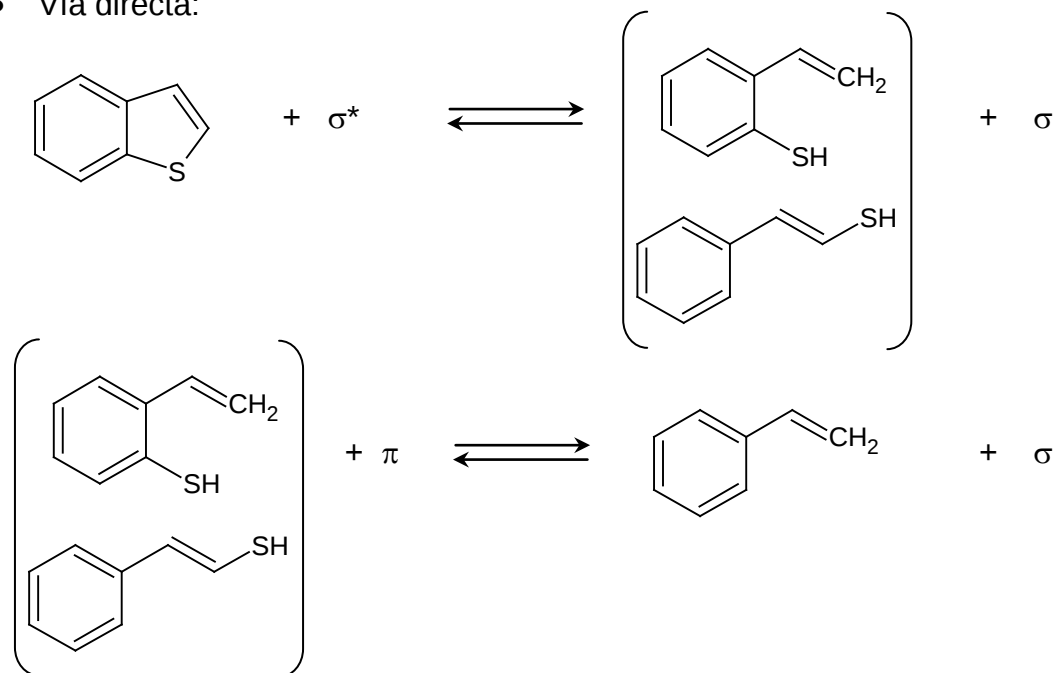


• 2-Metil-2-Hepteno:

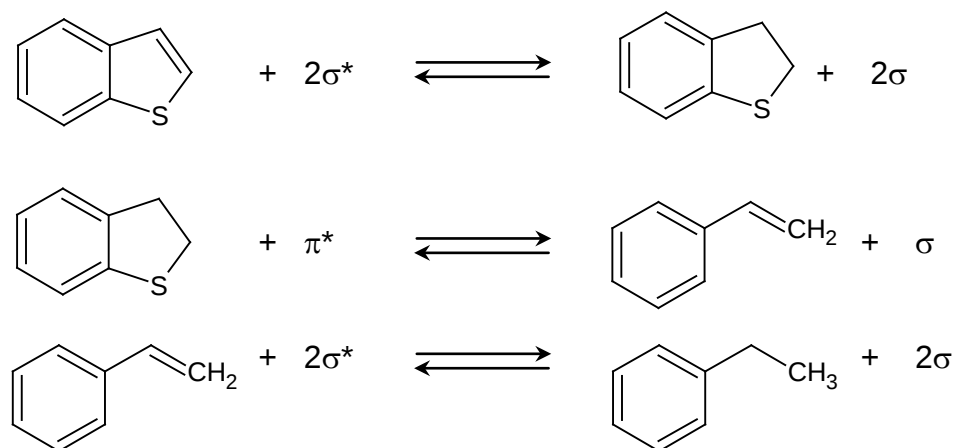


5.2.3 Benzotiofeno

- Vía directa:

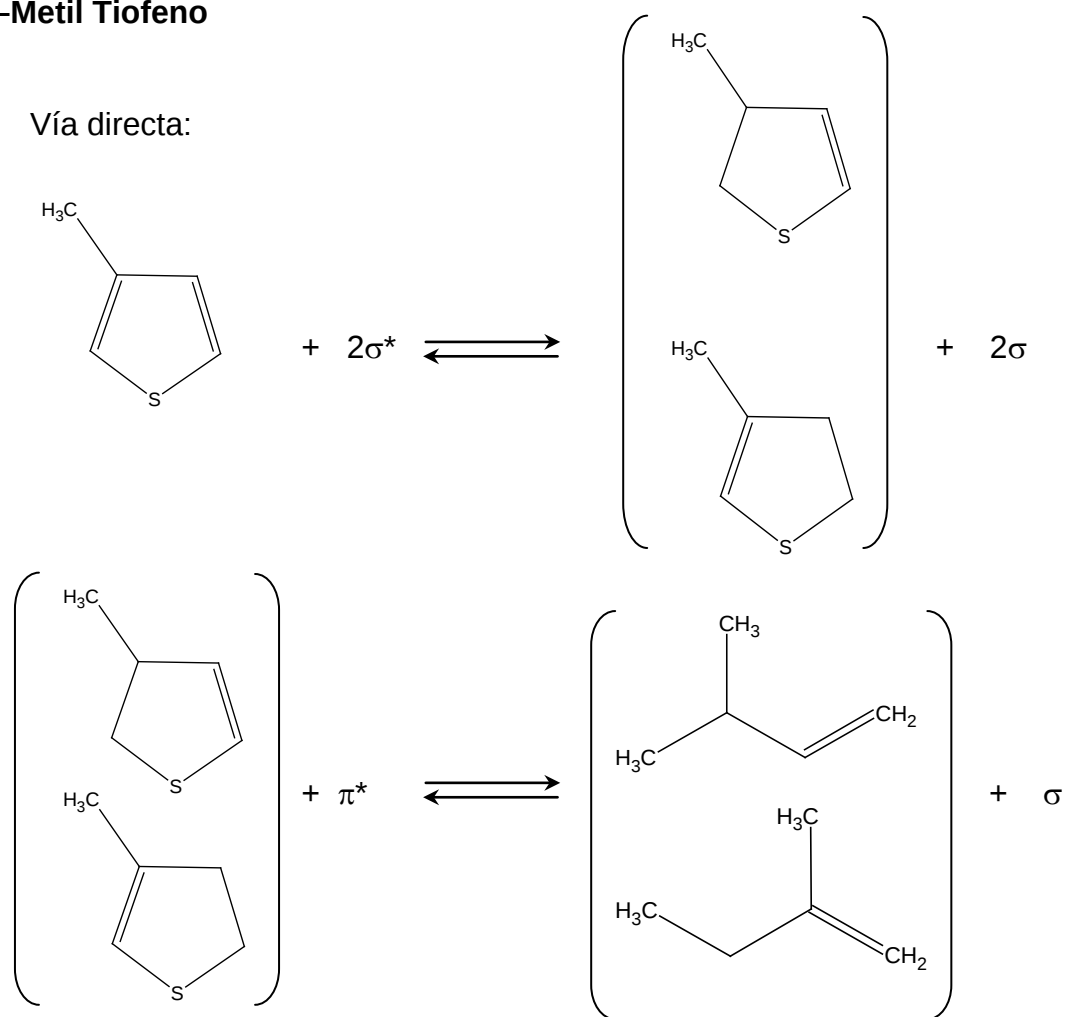


- Vía hidrogenación:

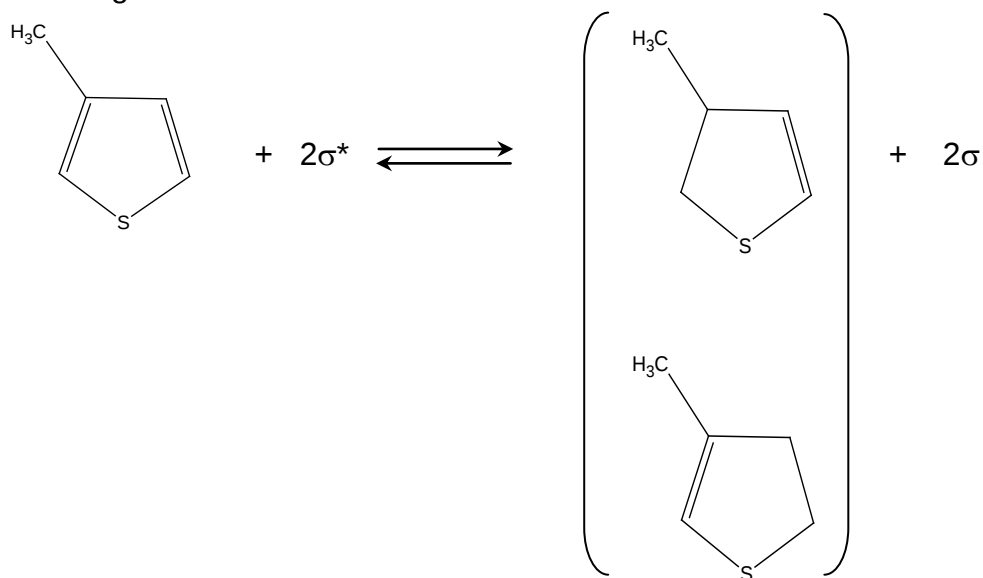


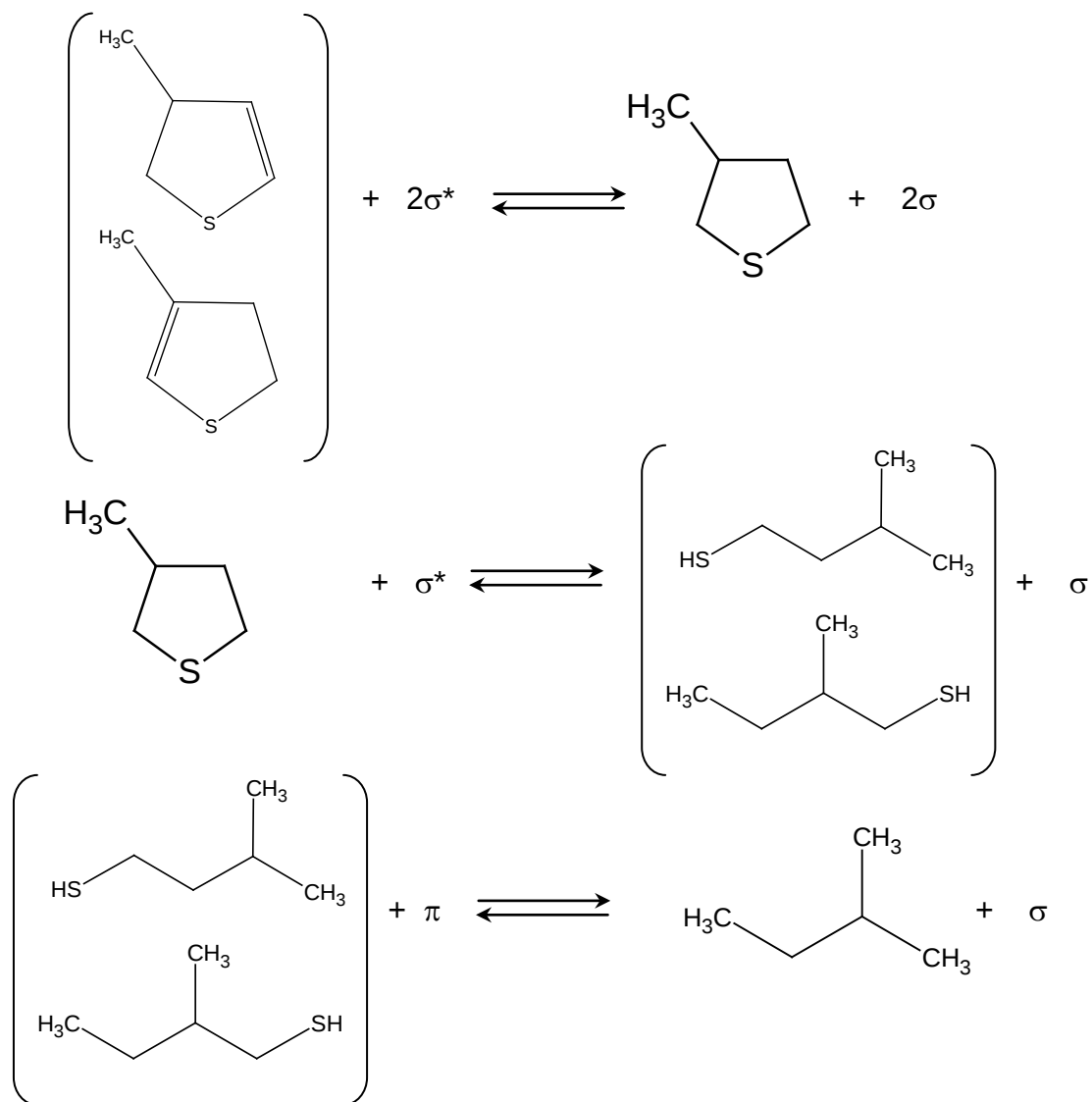
5.2.4 3-Metil Tiofeno

- Vía directa:

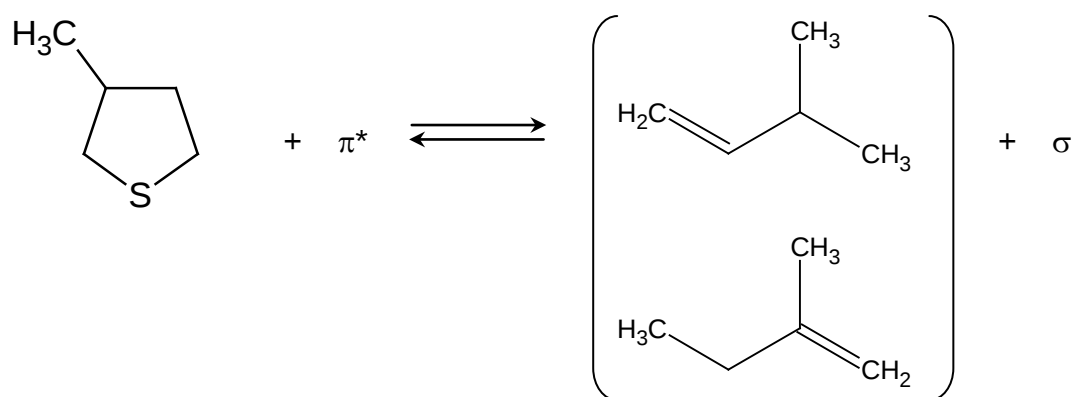


- Vía hidrogenación:





Ó también:

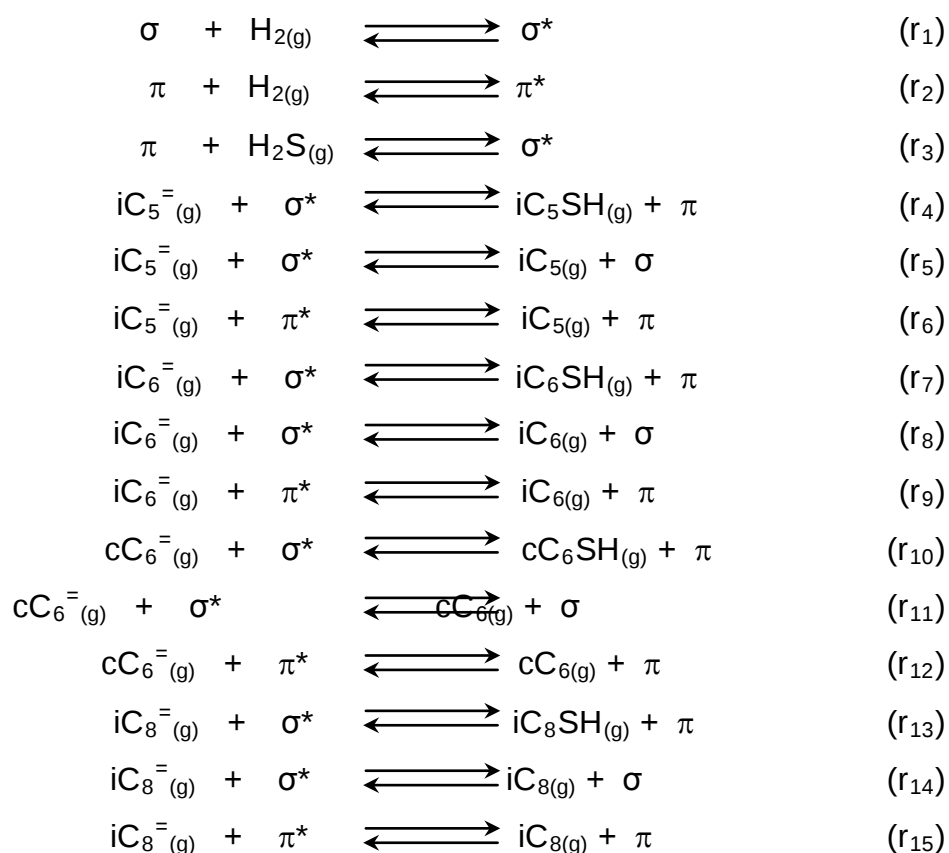


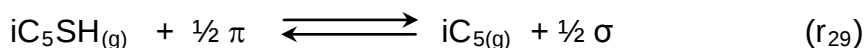
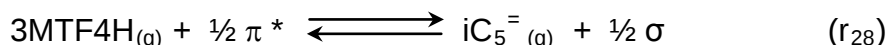
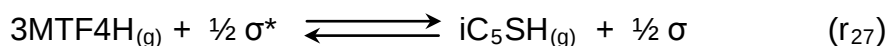
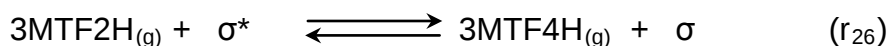
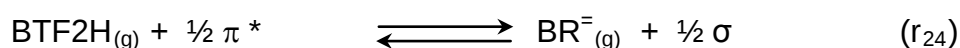
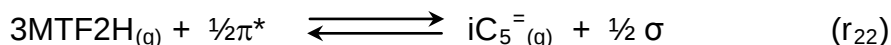
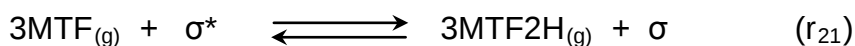
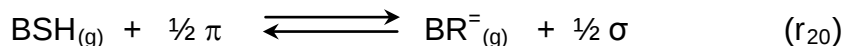
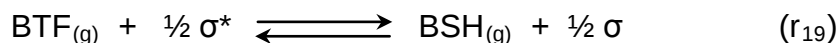
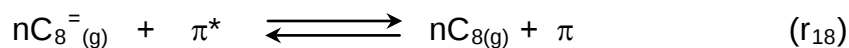
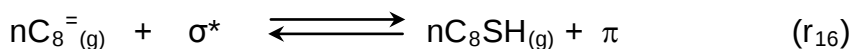
5.3 ESQUEMA DE REACCIÓN PRELIMINAR

Los mecanismos de reacción descritos anteriormente se refieren a cada una de las reacciones que se llevan a cabo en el lecho catalítico de hidrodesulfuración selectiva de la planta SAT. A pesar de esto, se sabe que todas ellas ocurren de manera simultánea en el mismo, aunque unas con mayor velocidad que otras.

Además, se decidió trabajar los sitios como dobletes, es decir, siempre que se escriba π , π^* , σ ó σ^* se refiere a un par de ellos. Esto es posible debido a que en la mayoría de las reacciones éstos se adsorben juntos y se desorben juntos, lo cual asegura que la molecularidad de cada reacción elemental sea ≤ 2 ya que hasta la fecha no se ha encontrado ninguna reacción elemental con molecularidad mayor o igual a 3 (Levenspiel, 1974). De esta manera, también se simplifica la modelación microcinética al evitar elevar a una potencia la mayoría de las concentraciones en las expresiones de velocidad.

Debido a esta premisa, se planteó el siguiente esquema de reacción global refiriéndose a un volumen de control en el reactor:





5.4 MODELACIÓN MICROKINÉTICA Y DETECCIÓN DE PARÁMETROS DE AJUSTE

Como se explicó en la revisión bibliográfica, en un reactor de flujo tipo pistón la composición del fluido varía con la coordenada de posición en la dirección del flujo; en consecuencia, el balance de materia para un componente de la reacción ha de referirse a un elemento diferencial de volumen dV , así para un reactante i , en estado estacionario queda:

$$-\frac{dF_i}{dV} + R_i = 0 \quad (I)$$

donde la tasa de aparición o consumo de cada componente i (R_i) viene dada por la sumatoria algebraica de las velocidades de reacción (r_{ij}) en las cuales está involucrado dicho componente, tal como se muestra en el capítulo II.

A manera de ejemplo, esto sería:

$$R_{H_2} = -r_1 - r_2$$

$$R_{H_2S} = -r_3$$

$$R_{\sigma} = -r_1 + r_5 + r_8 + r_{11} + r_{14} + r_{17} + \frac{1}{2} \cdot (r_{19} + r_{20} + r_{22} + r_{24} + r_{27} + r_{28} + r_{29}) + r_{21} + r_{23} + r_{25} + r_{26}$$

$$R_{\sigma^*} = r_1 + r_3 - r_4 - r_5 - r_7 - r_8 - r_{10} - r_{11} - r_{13} - r_{14} - r_{16} - r_{17} - \frac{1}{2} \cdot (r_{19} + r_{27}) - r_{21} - r_{23} - r_{25} - r_{26}$$

$$R_{\pi} = -r_2 + r_4 + r_6 + r_7 + r_9 + r_{10} + r_{12} + r_{13} + r_{15} + r_{16} + r_{18} - \frac{1}{2} \cdot (r_{20} + r_{29})$$

$$R_{\pi^*} = r_2 - r_6 - r_9 - r_{12} - r_{15} - r_{18} - \frac{1}{2} \cdot (r_{22} + r_{24} + r_{28})$$

A partir del álgebra lineal, se construye una matriz de coeficientes estequiométricos y un vector columna con las velocidades de cada uno de los pasos elementales y, posteriormente mediante la operación mostrada en la ecuación II se obtiene un vector con todas las tasas de aparición o consumo necesarias para la balance de materia mostrado en la ecuación I.

$$R = [\theta]^T \cdot r \quad (II)$$

Dicha matriz de coeficientes estequiométricos viene dada por:

$$\theta = \begin{pmatrix} \theta_{11} & \theta_{12} & \theta_{13} & \dots & \theta_{1nc} \\ \theta_{21} & \theta_{22} & \theta_{23} & \dots & \theta_{2nc} \\ \vdots & & & & \\ \vdots & & & & \\ \vdots & & & & \\ \vdots & & & & \\ \theta_{nr1} & \theta_{nr2} & \theta_{nr3} & \dots & \theta_{nr,c} \end{pmatrix}$$

Donde nr es el número de pasos elementales y nc es el número de componentes (incluyendo los intermediarios y los sitios activos). En el esquema planteado en esta investigación, inicialmente nr=29 y nc=32.

Además, siguiendo el esquema de reacción anterior, el vector de las velocidades de cada paso elemental viene dado por:

$$\begin{aligned}
 r_1 &= k_1 \cdot C_\sigma \cdot C_{H_2} - k_1' \cdot C_{\sigma^*} \\
 r_2 &= k_2 \cdot C_\pi \cdot C_{H_2} - k_2' \cdot C_{\pi^*} \\
 r_3 &= k_3 \cdot C_\pi \cdot C_{H_2S} - k_3' \cdot C_{\sigma^*} \\
 r_4 &= k_4 \cdot C_{iC5=} \cdot C_{\sigma^*} - k_4' \cdot C_{iC5SH} \cdot C_\pi \\
 r_5 &= k_5 \cdot C_{iC5=} \cdot C_{\sigma^*} - k_5' \cdot C_{iC5} \cdot C_\sigma \\
 r_6 &= k_6 \cdot C_{iC5=} \cdot C_{\pi^*} - k_6' \cdot C_{iC5} \cdot C_\pi \\
 r_7 &= k_7 \cdot C_{iC6=} \cdot C_{\sigma^*} - k_7' \cdot C_{iC6SH} \cdot C_\pi \\
 r_8 &= k_8 \cdot C_{iC6=} \cdot C_{\sigma^*} - k_8' \cdot C_{iC6} \cdot C_\sigma \\
 r_9 &= k_9 \cdot C_{iC6=} \cdot C_{\pi^*} - k_9' \cdot C_{iC6} \cdot C_\pi \\
 r_{10} &= k_{10} \cdot C_{cC6=} \cdot C_{\sigma^*} - k_{10}' \cdot C_{cC6SH} \cdot C_\pi \\
 r_{11} &= k_{11} \cdot C_{cC6=} \cdot C_{\sigma^*} - k_{11}' \cdot C_{cC6} \cdot C_\sigma \\
 r_{12} &= k_{12} \cdot C_{cC6=} \cdot C_{\pi^*} - k_{12}' \cdot C_{cC6} \cdot C_\pi \\
 r_{13} &= k_{13} \cdot C_{iC8=} \cdot C_{\sigma^*} - k_{13}' \cdot C_{iC8SH} \cdot C_\pi \\
 r_{14} &= k_{14} \cdot C_{iC8=} \cdot C_{\sigma^*} - k_{14}' \cdot C_{iC8} \cdot C_\sigma \\
 r_{15} &= k_{15} \cdot C_{iC8=} \cdot C_{\pi^*} - k_{15}' \cdot C_{iC8} \cdot C_\pi \\
 r_{16} &= k_{16} \cdot C_{nC8=} \cdot C_{\sigma^*} - k_{16}' \cdot C_{nC8SH} \cdot C_\pi \\
 r_{17} &= k_{17} \cdot C_{nC8=} \cdot C_{\sigma^*} - k_{17}' \cdot C_{nC8} \cdot C_\sigma \\
 r_{18} &= k_{18} \cdot C_{nC8=} \cdot C_{\pi^*} - k_{18}' \cdot C_{nC8} \cdot C_\pi \\
 r_{19} &= k_{19} \cdot C_{BTF} \cdot C_{\sigma^*}^{1/2} - k_{19}' \cdot C_{BSH} \cdot C_\sigma^{1/2} \\
 r_{20} &= k_{20} \cdot C_{BSH} \cdot C_\pi^{1/2} - k_{20}' \cdot C_{BR=} \cdot C_\sigma^{1/2} \\
 r_{21} &= k_{21} \cdot C_{3MTF} \cdot C_{\sigma^*} - k_{21}' \cdot C_{3MTF2H} \cdot C_\sigma \\
 r_{22} &= k_{22} \cdot C_{3MTF2H} \cdot C_{\pi^*}^{1/2} - k_{22}' \cdot C_{iC5=} \cdot C_\sigma^{1/2} \\
 r_{23} &= k_{23} \cdot C_{BTF} \cdot C_{\sigma^*} - k_{23}' \cdot C_{BTF2H} \cdot C_\sigma
 \end{aligned}$$

$$r_{24} = k_{24} \cdot C_{BTF2H} \cdot C_{\pi^*}^{1/2} - k_{24}' \cdot C_{BR^=} \cdot C_{\sigma}^{1/2}$$

$$r_{25} = k_{25} \cdot C_{BR^=} \cdot C_{\sigma^*} - k_{25}' \cdot C_{BR} \cdot C_{\sigma}$$

$$r_{26} = k_{26} \cdot C_{3MTF2H} \cdot C_{\sigma^*} - k_{26}' \cdot C_{3MTF4H} \cdot C_{\sigma}$$

$$r_{27} = k_{27} \cdot C_{3MTF4H} \cdot C_{\sigma^*}^{1/2} - k_{27}' \cdot C_{iC5SH} \cdot C_{\sigma}^{1/2}$$

$$r_{28} = k_{28} \cdot C_{3MTF4H} \cdot C_{\pi^*}^{1/2} - k_{28}' \cdot C_{iC5^=} \cdot C_{\sigma}^{1/2}$$

$$r_{29} = k_{29} \cdot C_{iC5SH} \cdot C_{\pi}^{1/2} - k_{29}' \cdot C_{iC5} \cdot C_{\sigma}^{1/2}$$

Sabiendo que la constante cinética (k) es un factor dependiente de la temperatura y que se ajusta a la expresión de Arrhenius surgió la necesidad de conocer los factores de frecuencia (ko) y las energías de activación (Ea) para cada reacción (tanto el sentido directo como el inverso).

Para la determinación de las energías de activación de cada uno de los pasos elementales, fue necesario utilizar la relación de proporcionalidad empírica de Evans-Polanyi para procesos exotérmicos, como sigue:

$$Ea_j = E^{\circ}_{tpe} - \alpha_{tpe} \cdot |\Delta H_j^{\circ}| \quad (III)$$

Para utilizar esta expresión es necesario intentar identificar tipos de pasos elementales (tpe) mediante características comunes. En un principio, en esta investigación se clasificaron los veintinueve pasos elementales en tres tipos: las hidrogenantes (A), las que sufren alguna ruptura de enlace (B) y las de adición (C), tal como sigue:

- Tipo A : $r_1, r_2, r_5, r_6, r_8, r_9, r_{11}, r_{12}, r_{14}, r_{15}, r_{17}, r_{18}, r_{21}, r_{23}, r_{25}$ y r_{26}
- Tipo B : $r_{19}, r_{20}, r_{22}, r_{24}, r_{27}, r_{28}$ y r_{29}
- Tipo C : $r_3, r_4, r_7, r_{10}, r_{13}, r_{16}$

Al utilizar dicha relación, la determinación de las 29 energías de activación se redujo a la estimación y el ajuste de los parámetros E° y α para cada tpe,

resultando en los primeros seis parámetros de ajuste. Igualmente, debido a que el mecanismo propuesto no ha sido estudiado previamente, no era posible conseguir los valores de los factores de frecuencia para todas las reacciones; por lo tanto se decidió considerarlos también parámetros de ajuste.

Por otro lado, como se explicó en el marco teórico, la dependencia de la temperatura según la termodinámica está relacionada con el equilibrio de las reacciones elementales reversibles y viene dada por la *ecuación de Van't Hoff* la cual, haciendo ciertas consideraciones matemáticas, puede escribirse de la siguiente forma:

$$E_d - E_r = \Delta H_r \quad (IV)$$

Por lo tanto, como se puede observar, a partir de la energía de activación de la reacción elemental en sentido directo ($E_d=E_a$) y la energía de reacción, se obtiene fácilmente la barrera energética requerida por la reacción inversa (E_r).

De igual forma, para utilizar la relación de Evans-Polanyi también se requiere de las energías de reacción para todos los pasos elementales, los cuales vienen dados por las energías de formación de los productos menos las energías de formación de los reactantes, tal como se muestra a continuación:

$$\Delta H_{r_1} = -Hf_{\sigma} - Hf_{H_2} + Hf_{\sigma^*}$$

$$\Delta H_{r_2} = -Hf_{\pi} - Hf_{H_2} + Hf_{\pi^*}$$

$$\Delta H_{r_3} = -Hf_{\pi} - Hf_{H_2S} + Hf_{\sigma^*}$$

$$\Delta H_{r_4} = -Hf_{iC5^=} - Hf_{\sigma^*} + Hf_{iC5SH} + Hf_{\pi}$$

$$\Delta H_{r_5} = -Hf_{iC5^=} - Hf_{\sigma^*} + Hf_{iC5} + Hf_{\sigma}$$

$$\Delta H_{r_6} = -Hf_{iC5^=} - Hf_{\pi^*} + Hf_{iC5} + Hf_{\pi}$$

$$\Delta H_{r_7} = -Hf_{iC6^=} - Hf_{\sigma^*} + Hf_{iC6SH} + Hf_{\pi}$$

$$\Delta H_{r_8} = -Hf_{iC6^=} - Hf_{\sigma^*} + Hf_{iC6} + Hf_{\sigma}$$

$$\Delta H_{r_9} = -Hf_{iC6^=} - Hf_{\pi^*} + Hf_{iC6} + Hf_{\pi}$$

$$\Delta H_{r_{10}} = -Hf_{cC6^=} - Hf_{\sigma^*} + Hf_{cC6SH} + Hf_{\pi}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta Hr_{11} &= -Hf_{cC6^=} - Hf_{\sigma^*} + Hf_{cC6} + Hf_{\sigma} \\
 \Delta Hr_{12} &= -Hf_{cC6^=} - Hf_{\pi^*} + Hf_{cC6} + Hf_{\pi} \\
 \Delta Hr_{13} &= -Hf_{iC8^=} - Hf_{\sigma^*} + Hf_{iC8SH} + Hf_{\pi} \\
 \Delta Hr_{14} &= -Hf_{iC8^=} - Hf_{\sigma^*} + Hf_{iC8} + Hf_{\sigma} \\
 \Delta Hr_{15} &= -Hf_{iC8^=} - Hf_{\pi^*} + Hf_{iC8} + Hf_{\pi} \\
 \Delta Hr_{16} &= -Hf_{nC8^=} - Hf_{\sigma^*} + Hf_{nC8SH} + Hf_{\pi} \\
 \Delta Hr_{17} &= -Hf_{nC8^=} - Hf_{\sigma^*} + Hf_{nC8} + Hf_{\sigma} \\
 \Delta Hr_{18} &= -Hf_{nC8^=} - Hf_{\pi^*} + Hf_{nC8} + Hf_{\pi} \\
 \Delta Hr_{19} &= -Hf_{BTF} - \frac{1}{2}Hf_{\sigma^*} + Hf_{BSH} + \frac{1}{2}Hf_{\sigma} \\
 \Delta Hr_{20} &= -Hf_{BSH} - \frac{1}{2}Hf_{\pi} + Hf_{BR^=} + \frac{1}{2}Hf_{\sigma} \\
 \Delta Hr_{21} &= -Hf_{3MTF} - Hf_{\sigma^*} + Hf_{3MTF2H} + Hf_{\sigma} \\
 \Delta Hr_{22} &= -Hf_{3MTF2H} - \frac{1}{2}Hf_{\pi^*} + Hf_{iC5^=} + \frac{1}{2}Hf_{\sigma} \\
 \Delta Hr_{23} &= -Hf_{BTF} - Hf_{\sigma^*} + Hf_{BTF2H} + Hf_{\sigma} \\
 \Delta Hr_{24} &= -Hf_{BTF2H} - \frac{1}{2}Hf_{\pi^*} + Hf_{BR^=} + \frac{1}{2}Hf_{\sigma} \\
 \Delta Hr_{25} &= -Hf_{BR^=} - Hf_{\sigma^*} + Hf_{BR} + Hf_{\sigma} \\
 \Delta Hr_{26} &= -Hf_{3MTF2H} - Hf_{\sigma^*} + Hf_{3MTF4H} + Hf_{\sigma} \\
 \Delta Hr_{27} &= -Hf_{3MTF4H} - \frac{1}{2}Hf_{\sigma^*} + Hf_{iC5SH} + \frac{1}{2}Hf_{\sigma} \\
 \Delta Hr_{28} &= -Hf_{3MTF4H} - \frac{1}{2}Hf_{\pi^*} + Hf_{iC5^=} + \frac{1}{2}Hf_{\sigma} \\
 \Delta Hr_{29} &= -Hf_{iC5SH} - \frac{1}{2}Hf_{\pi} + Hf_{iC5} + \frac{1}{2}Hf_{\sigma}
 \end{aligned}$$

Como se puede observar, para la determinación de los calores de reacción requeridos es necesario conocer las energías de formación de todos los reactantes y productos involucrados en cada uno de los pasos elementales. Además, al no disponer de dichos valores para todos los compuestos, es necesario utilizar el *Método de contribución de grupos de Benson* (1968; 1969) el

cual consiste en estimar la energía de formación estándar de una molécula gaseosa en estado ideal (sin incluir las fuerzas intermoleculares), la cual se debe desglosar en subgrupos tabulados, de los cuales se reporta su energía de formación estándar.

Una vez realizado este procedimiento de desglosar e identificar los grupos tipo en cada una de las moléculas de interés, se determina la energía de formación estándar de las mismas mediante la siguiente expresión:

$$\Delta H_f^\circ(298.15K) = \sum_k N_k \cdot (\Delta H_{f_k}^\circ) \quad (V)$$

Donde:

ΔH_f° : Calor de formación estándar de la molécula en estudio; (kJ/mol)

$\Delta H_{f_k}^\circ$: Calor de formación estándar que contribuye el grupo k; (kJ/mol)

k: Tipos de grupos en el método de Benson

N_k : Número de grupos tipo k en la molécula

Luego, a pesar de haber determinado las energías de formación estándar de los reactantes y productos en fase gaseosa, no es posible determinar dichas energías para los cuatro sitios activos mediante este método, debido a la falta de información acerca de sus estructuras moleculares. Pese a esto, se observa que todas las expresiones para las energías de reacción dependen precisamente de las energías de formación estándar que no se pueden estimar, lo cual llevó a afirmar que por no ser posible su determinación, éstos serían cuatro parámetros a estimar y ajustar del modelo cinético.

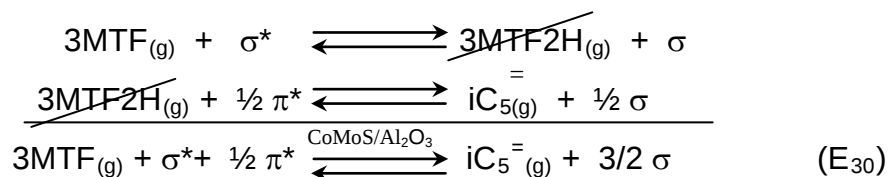
Finalmente, del estudio cinético anterior, surgieron dieciséis parámetros para estimar y ajustar en la resolución del modelo cinético. Los cuales son: ko_A , ko_B , ko_C , ko'_A , ko'_B , ko'_C , E^o_A , E^o_B , E^o_C , α_A , α_B , α_C , Hf_σ , Hf_π , Hf_{σ^*} y Hf_{π^*} .

5.5 SIMPLIFICACIÓN DEL MODELO Y DEL NÚMERO DE PARÁMETROS

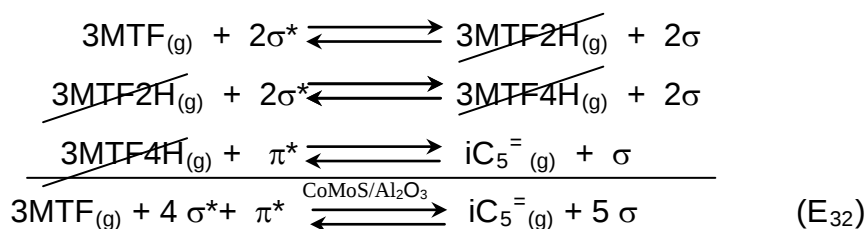
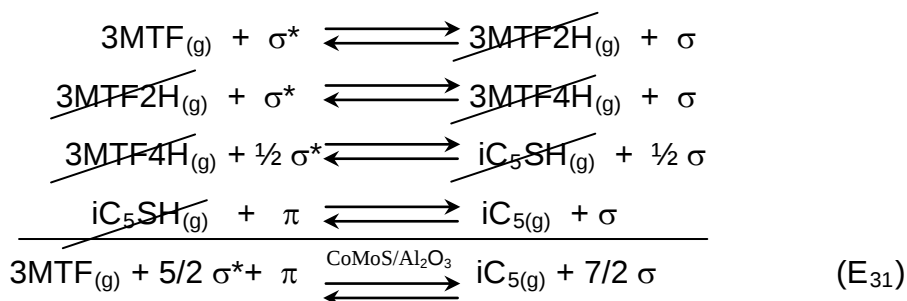
El tratamiento de modelos cinéticos con un gran número de parámetros ofrece dificultades en el procedimiento de ajuste, ya que necesita de un gran número de condiciones experimentales, así como de una data experimental que contenga todas las variables implicadas. Debido a los inconvenientes explicados en el marco metodológico acerca de los datos experimentales referente a los compuestos azufrados, fue necesario realizar simplificaciones al esquema de reacción propuesto anteriormente y asumir ciertas consideraciones para reducir el número de parámetros comprometiendo al mínimo la descripción mecanística del modelo. A continuación se explica detalladamente la evolución del mecanismo propuesto al mecanismo ajustado:

El mayor inconveniente con la datos experimentales fue la imposibilidad de hacer funcionar el equipo de análisis de azufre discriminado. En base a esto, se decidió trabajar en función del azufre total (obtenido mediante análisis de fluorescencia de rayos x), es decir, se sumaron los pasos elementales donde el intermediario no adsorbido no se identificó en el experimento. Cabe resaltar que al no discriminar durante el experimento si la desulfuración se daba más a un compuesto u otro (BTF o 3MTF) se decidió modelar la desulfuración del 3MTF ya que es quien estaba en mayor proporción, por lo tanto, se eliminaron del esquema preliminar las reacciones r_{19} , r_{20} , r_{23} , r_{24} y r_{25} . El desarrollo de la nueva reacción de desulfuración se muestra a continuación:

Vía directa: se obtuvo mediante la suma de los pasos de las reacciones r_{21} y r_{22} .



Vía hidrogenación: de acuerdo a las dos vías planteadas una vez que se forma el intermediario tetra-hidrogenado, se suman las reacciones r_{21} , r_{26} , r_{27} y r_{29} ó r_{21} , r_{26} y r_{28} .

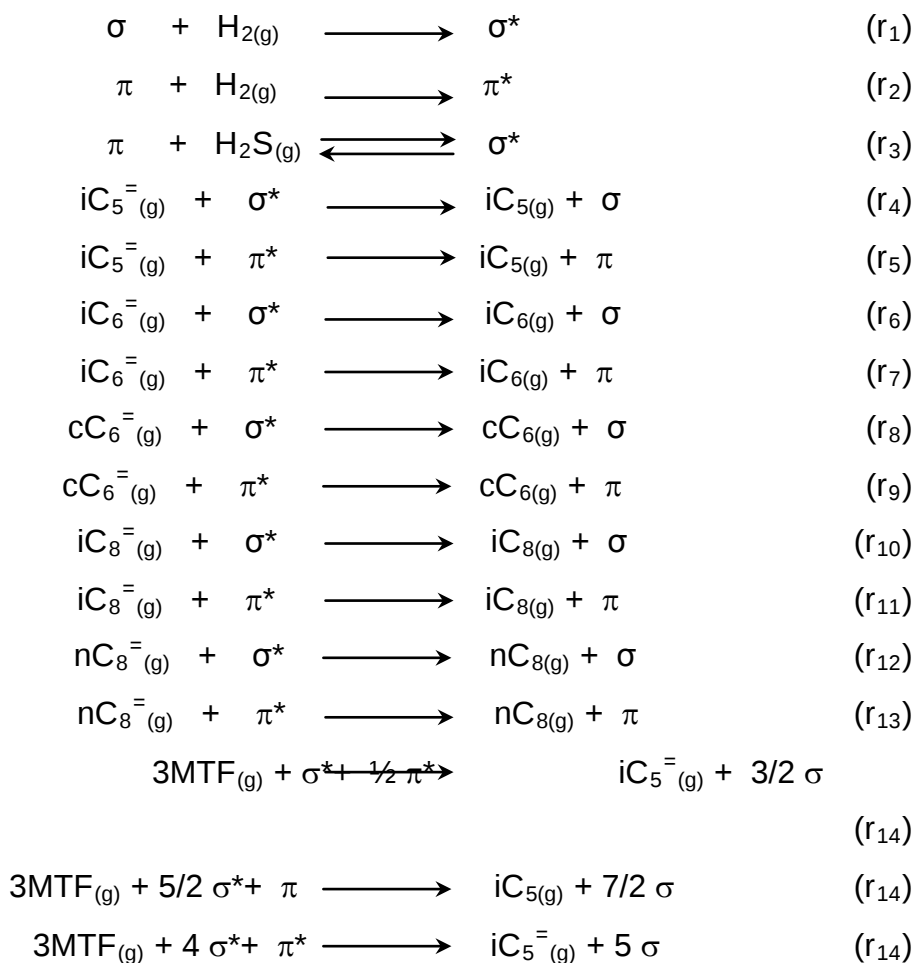


Además, sin la técnica de azufre discriminado, no fue posible evaluar simultáneamente la competencia de la reacción de HDS por ambas vías debido a que los productos de éstas (tanto el isopentano como el isopenteno) estaban contenidos en el producto de la hidrogenación. Por esta razón, no era posible evaluarlos mediante la especiación de hidrocarburos en el otro cromatógrafo ya que los picos se solapaban durante el análisis cromatográfico, y además al estar en trazas (wppm) no era detectable por ésta técnica.

Asimismo, al no discriminar los azufrados, no fue posible identificar los mercaptanos durante el experimento, lo que forzó a eliminar la modelación cinética del fenómeno de recombinación (reacciones r_4 , r_7 , r_{10} , r_{13} y r_{16}).

Por otro lado, teniendo en cuenta que la velocidad a la que se consume o produce cada especie química es proporcional a su coeficiente estequiométrico, se pueden comparar las velocidades relativas de reacción de cada uno de los pasos elementales; y por lo tanto, se decidió eliminar el carácter de reversibilidad para todos los pasos elementales exceptuando el que describe la interconversión de los sitios. De esta manera, se eliminaban tres de los parámetros de ajuste

mencionados (ko'_A , ko'_B , ko'_C) y sólo se agregó uno, que sería la constante cinética de la reacción inversa para la interconversión de sitios (ko_r). Finalmente, el esquema de reacción ajustado fue:



El esquema mostrado repite el número de reacción 14 para los tres últimos pasos elementales ya que éstos se probaron uno a uno para poder determinar cual ajustaba mejor. Así, de esta sección en adelante al referirse al componente desulfurado se escribirá D.

Una vez modificado el esquema de reacción, se muestran las nuevas expresiones para los calores de cada una de las reacciones:

$$\Delta Hr_1 = -Hf_{\sigma} - Hf_{H_2} + Hf_{\sigma^*}$$

$$\Delta Hr_2 = -Hf_{\pi} - Hf_{H_2} + Hf_{\pi^*}$$

$$\Delta Hr_3 = -Hf_{\pi} - Hf_{H_2S} + Hf_{\sigma^*}$$

$$\Delta Hr_4 = -Hf_{iC5=} - Hf_{\sigma^*} + Hf_{iC5} + Hf_{\sigma}$$

$$\Delta Hr_5 = -Hf_{iC5=} - Hf_{\pi^*} + Hf_{iC5} + Hf_{\pi}$$

$$\Delta Hr_6 = -Hf_{iC6=} - Hf_{\sigma^*} + Hf_{iC6} + Hf_{\sigma}$$

$$\Delta Hr_7 = -Hf_{iC6=} - Hf_{\pi^*} + Hf_{iC6} + Hf_{\pi}$$

$$\Delta Hr_8 = -Hf_{cC6=} - Hf_{\sigma^*} + Hf_{cC6} + Hf_{\sigma}$$

$$\Delta Hr_9 = -Hf_{cC6=} - Hf_{\pi^*} + Hf_{cC6} + Hf_{\pi}$$

$$\Delta Hr_{10} = -Hf_{iC8=} - Hf_{\sigma^*} + Hf_{iC8} + Hf_{\sigma}$$

$$\Delta Hr_{11} = -Hf_{iC8=} - Hf_{\pi^*} + Hf_{iC8} + Hf_{\pi}$$

$$\Delta Hr_{12} = -Hf_{nC8=} - Hf_{\sigma^*} + Hf_{nC8} + Hf_{\sigma}$$

$$\Delta Hr_{13} = -Hf_{nC8=} - Hf_{\pi^*} + Hf_{nC8} + Hf_{\pi}$$

$$\Delta Hr_{14} = -Hf_{3MTF} - Hf_{\sigma^*} - \frac{1}{2}Hf_{\pi^*} + Hf_D + \frac{3}{2}Hf_{\sigma}$$

$$\Delta Hr_{14} = -Hf_{3MTF} - \frac{5}{2}Hf_{\sigma^*} - Hf_{\pi} + Hf_D + \frac{7}{2}Hf_{\sigma}$$

$$\Delta Hr_{14} = -Hf_{3MTF} - 4Hf_{\sigma^*} - Hf_{\pi} + Hf_D + 5Hf_{\sigma}$$

En búsqueda de minimizar la cantidad de parámetros, también se observó que mediante operaciones matemáticas empleadas en las energías de reacción de los tres primeros pasos elementales del esquema, se podía eliminar otro de ellos de la siguiente manera:

$$\Delta Hr_1 + Hf_{H_2} = Hf_{\sigma^*} - Hf_{\sigma} = x$$

$$\Delta Hr_2 + Hf_{H_2} = Hf_{\pi^*} - Hf_{\pi} = y$$

$$\Delta Hr_3 + Hf_{H_2S} = Hf_{\sigma^*} - Hf_{\pi} = z$$

Como se puede observar, las energías de reacción de r_1 , r_2 y r_3 se pueden expresar en función de tres constantes. Además, si se observan las expresiones de dichas energías para el resto de los pasos elementales, se pueden expresar en función de las tres constantes x , y , z , quedando de la siguiente manera:

$$\Delta Hr_4 = (-Hf_{iC5^=} + Hf_{iC5}) - x$$

$$\Delta Hr_5 = (-Hf_{iC5^=} + Hf_{iC5}) - y$$

$$\Delta Hr_6 = (-Hf_{iC6^=} + Hf_{iC6}) - x$$

$$\Delta Hr_7 = (-Hf_{iC6^=} + Hf_{iC6}) - y$$

$$\Delta Hr_8 = (-Hf_{cC6^=} + Hf_{cC6}) - x$$

$$\Delta Hr_9 = (-Hf_{cC6^=} + Hf_{cC6}) - y$$

$$\Delta Hr_{10} = (-Hf_{iC8^=} + Hf_{iC8}) - x$$

$$\Delta Hr_{11} = (-Hf_{iC8^=} + Hf_{iC8}) - y$$

$$\Delta Hr_{12} = (-Hf_{nC8^=} + Hf_{nC8}) - x$$

$$\Delta Hr_{13} = (-Hf_{nC8^=} + Hf_{nC8}) - y$$

$$\Delta Hr_{14} = (-Hf_{3MTF} + Hf_{D^=}) - \frac{3}{2} \cdot x + \frac{1}{2} \cdot (z - y)$$

$$\Delta Hr_{14} = (-Hf_{3MTF} + Hf_D) - \frac{7}{2} \cdot x + z$$

$$\Delta Hr_{14} = (-Hf_{3MTF} + Hf_D) - 5 \cdot x - y + z$$

De esta forma, los cuatro parámetros de ajuste Hf_{σ} , Hf_{π} , Hf_{σ^*} y Hf_{π^*} se reducen a los tres parámetros x , y , z .

Por otro lado, se decidió no clasificar las reacciones en tres tipos de acuerdo a sus características, como se había explicado anteriormente, ya que esto genera seis parámetros (E°_A , E°_B , E°_C , α_A , α_B , y α_C). Por el contrario, se estimó y ajustó una sola energía de estabilización y un solo alfa; esto bajo la premisa de que las diferencias entre dichos tipos de pasos elementales son pequeñas ya que dependen de las energías de las especies intermediarias involucradas.

Finalmente, luego de las consideraciones explicadas anteriormente, se tiene que la cantidad de parámetros se redujo de dieciséis a siete, los cuales son k_o , k_{o_r} , x , y , z , E° , α .

5.6 MÉTODOS DE RESOLUCIÓN DEL MODELO CINÉTICO

Para un reactor de flujo tipo pistón en el que se llevan a cabo reacciones sucesivas de distintos ordenes, es necesaria la resolución simultánea de las ecuaciones diferenciales que rigen el proceso. En este caso, la solución explícita es difícil de obtener y por consiguiente, fue necesario hacer uso de ciertas consideraciones y suposiciones en base a unos métodos cinéticos recomendados.

5.6.1 Método de equilibrios parciales

Inicialmente, se decidió realizar un procedimiento de modelación cinética denominado *método de equilibrios parciales*, el cual consiste en escoger (para cada reacción global) un paso elemental como paso determinante, cuya velocidad de reacción es quien rige la velocidad de aparición o consumo de los elementos involucrados. Luego de escoger el paso determinante, se hacen cero el resto de las expresiones de velocidad, esto se debe a lo siguiente:

Sabiendo que la constante de equilibrio viene dada por:

$$K_i = \frac{k_i}{k_i'} \quad ; \quad \forall i \quad (VI)$$

Se tiene que para los pasos en equilibrio, por ejemplo con la reacción 1

$$r_1 = k_1 \cdot C_\sigma \cdot C_{H_2} - \frac{k_1}{K_1} \cdot C_{\sigma^*} \Rightarrow \frac{r_1}{k_1} = C_\sigma \cdot C_{H_2} - \frac{C_{\sigma^*}}{K_1}$$

la expresión se iguala a cero. Esto se debe a que si un paso es determinante de la velocidad de la reacción global, quiere decir que es el más lento, por lo tanto, este método asume que las constantes cinéticas del resto de los pasos son mucho más grandes que el valor de la misma para el paso determinante, por lo cual el cociente de la expresión se hace cero.

Una vez escogido el paso determinante y realizado el procedimiento descrito anteriormente, se realizan sustituciones progresivas de dichas expresiones sobre la ley de velocidad del paso escogido y se realizan estrategias matemáticas para que el término de la fuerza impulsora venga dado únicamente por el gradiente de la productoria de las concentraciones de los reactantes y productos en la reacción global.

Este procedimiento se realizó para cada una de las reacciones globales de interés (descritas en el aparte 5.1) obteniendo una expresión de tipo Hougen-Watson para cada una; donde el término de adsorción lo representa la suma algebraica de los términos que implican contacto con la superficie catalítica (adsorción-desorción) y el término cinético depende del estudio microcinético planteado. Esto quiere decir, que fue necesario realizar un balance global de sitios para sustituirlos en el término cinético de cada expresión Hougen-Watson obtenida.

Al realizar las sustituciones progresivas necesarias para simplificar dicho término, se obtuvieron ecuaciones con dependencia no trivial con la concentración de los sitios activos; por lo cual se decidió desarrollar otro método cinético debido a que la resolución de las expresiones obtenidas mediante este método sería muy engorrosa, además de no tener la certeza de poder ajustar los parámetros cinéticos ya que el método de equilibrios parciales nos obliga a escoger el paso determinante y, de no ser el correcto, el modelo cinético no ajustaría.

5.6.2 Método QSSA

Las siglas QSSA significan *quasi steady state assumption* y éste método supone que las especies en la superficie están estables respecto a las especies más rápidas (equilibradas localmente), por lo tanto, éstas pueden ser determinadas de expresiones algebraicas igualadas a cero, resultando en un sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas (DAE's) cuya solución numérica se obtiene utilizando procedimientos computacionales disponibles. En este trabajo de grado se utilizó el programa Matlab 7.0 debido a la gran cantidad de algoritmos de resolución de sistemas de ecuaciones (lineales, no lineales, diferenciales y DAE) que este almacena como funciones intrínsecas del mismo.

El sistema DAE en esta investigación, viene dado por el balance de materia mostrado en la ecuación I, el cual se puede escribir de la siguiente manera:

$$\frac{dC_i}{dt} = R_i \quad ; \quad \forall i \in [1, nc] \quad (\text{VII})$$

Es importante tener en cuenta que con el esquema de reacción simplificado se modificó el número de componentes (nc) y de reacciones (nr) a 18 y 14 respectivamente; donde, de los 18 componentes 4 son intermediarios que

están en constante interconversión sobre la superficie ($n_i=4$). Es por ello, que la variación de la concentración de los mismos en el tiempo se iguala a cero basándose en el método QSSA.

Finalmente, sustituyendo cada uno de los componentes, el sistema de ecuaciones diferenciales a resolver en el balance de materia es:

$$\begin{array}{llll}
 \frac{dC_{H_2}}{dt} = R_{H_2} & \frac{dC_{\pi^*}}{dt} = R_{\pi^*} & \frac{dC_{cC6^=}}{dt} = R_{cC6^=} & \\
 \frac{dC_{H_2S}}{dt} = R_{H_2S} & \frac{dC_{iC5^=}}{dt} = R_{iC5^=} & \frac{dC_{cC6}}{dt} = R_{cC6} & \frac{dC_{nC8}}{dt} = R_{nC8} \\
 \frac{dC_{\sigma}}{dt} = R_{\sigma} & \frac{dC_{iC5}}{dt} = R_{iC5} & \frac{dC_{iC8^=}}{dt} = R_{iC8^=} & \frac{dC_{3MTF}}{dt} = R_{3MTF} \\
 \frac{dC_{\sigma^*}}{dt} = R_{\sigma^*} & \frac{dC_{iC6^=}}{dt} = R_{iC6^=} & \frac{dC_{iC8}}{dt} = R_{iC8} & \frac{dC_D}{dt} = R_D \\
 \frac{dC_{\pi}}{dt} = R_{\pi} & \frac{dC_{iC6}}{dt} = R_{iC6} & \frac{dC_{nC8^=}}{dt} = R_{nC8^=} &
 \end{array}$$

Donde, al sustituir las expresiones de las tasas de aparición y/o consumo (R) de cada uno de los componentes, e igualar las expresiones de los intermediarios a cero, se obtuvo el sistema DAE a resolver, con 14 ecuaciones diferenciales y 4 algebraicas.

Es importante recordar que las expresiones de las tasas de aparición y/o consumo de todos los componentes se arreglan en un vector columna en el algoritmo del programa Matlab, el cual los obtiene mediante la operación matricial mostrada en la expresión II. Donde, la dimensión de la matriz θ ahora es de 14x18.

Para la resolución del DAE's se utilizó una función intrínseca del programa, la cual contiene un método de orden variable que integra sistemas de ecuaciones diferenciales y algebraicas de primer grado expresadas en forma

implícita, es decir, $f(t, C, C') = 0$. Esto, lo hace desde un tiempo inicial (t_0) hasta uno final (t_{final}) dadas las condiciones iniciales (C_0 y C_0'); las cuales deben ser consistentes con el sistema haciendo que $f(t_0, C_0, C_0') = 0$ para que la función pueda devolver el tiempo y la variable de salida (t_{out} , C_{out}) para cada uno de los componentes.

En ese momento, surgió un inconveniente debido a que no se conocían completamente las condiciones iniciales mencionadas; ya que era imposible conocer la concentración inicial de los sitios activos y por lo tanto tampoco se conocía su variación inicial en el tiempo. Por esta razón, fue necesario emplear otra función intrínseca, la cual mediante una técnica iterativa especificada resuelve sistemas de ecuaciones no lineales multivariantes, partiendo de un valor inicial, para determinar las concentraciones que hicieran la inicialización consistente requerida por el integrador.

Para ello, partiendo de las concentraciones iniciales conocidas (las de los componentes de la carga) y de unas concentraciones supuestas para los cuatro sitios activos, se realizó el cálculo de las tasas de aparición y/o consumo (R) de todos los componentes, tal como se explicó en el aparte 5.4. Luego, se introdujo un vector con las concentraciones supuestas para los sitios activos y con las R de todos los componentes menos las de dichos sitios activos. Posteriormente, se le especificó a la función la técnica iterativa a emplear para conseguir los valores reales de las concentraciones supuestas que cumpliesen con el balance de materia.

La técnica escogida en esta investigación fue Levenberg-Marquardt, la cual realiza un algoritmo de cálculo que, de manera iterativa, localiza el mínimo de una función multivariable expresada como la suma de los cuadrados de funciones no lineales de valores reales. La razón por la que se escogió la misma fue porque es adoptada por un amplio espectro de disciplinas de cálculo rigurosas ya que combina varios métodos, entre ellos el Gauss-

Newton, garantizando la convergencia en una solución aunque el valor supuesto esté muy lejos del real.

5.7 PROCEDIMIENTO DE ESTIMACIÓN Y AJUSTE DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS

5.7.1 Estimación inicial del valor de los parámetros

Junto con la suposición de las concentraciones iniciales de los sitios activos, fue necesario introducirle unos valores aproximados para los parámetros de ajuste al código creado, tal como si estos fuesen datos experimentales conocidos, esto para comprobar que el código ejecutaba correctamente. Para obtener un valor aproximado de la energía de activación y del factor de exponencial en la expresión de Arrhenius se partió de la data experimental obtenida y se siguió el siguiente procedimiento:

A partir del balance de materia en estado estacionario, para un reactor de tipo flujo pistón (PFR):

$$F_{A0} \cdot dX_A = -r_A \cdot dV \quad (\text{VIII})$$

Analizando las reacciones de HyDO y HDS como reacciones globales del tipo:



Bajo la premisa de que ambas reacciones son del tipo elemental y que se llevan a cabo en fase homogénea, se tiene que la ley de velocidad de reacción viene dada por:

$$-r_A = k \cdot C_{A0} \cdot (1 - X_A) \quad (\text{IX})$$

donde A es el reactante, sea la olefina o el componente azufrado, según sea el caso.

Sustituyendo la ecuación IX en la VIII:

$$F_{A0} \cdot dX_A = k \cdot C_{A0} \cdot (1 - X_A) \cdot dV \quad (\text{X})$$

Luego, reacomodando y realizando operaciones matemáticas:

$$F_{Ao} \cdot \left(\frac{1}{1 - X_A} \right) \cdot dX_A = k \cdot \frac{F_{Ao}}{V_o} \cdot dV$$

$$\int_0^{X_A} \frac{1}{1 - X_A} dX_A = \frac{k}{V_o} \cdot \int_0^V dV$$

$$-\ln(1 - X_A) = \frac{V}{V_o} \cdot k \Rightarrow -\ln(1 - X_A) = \frac{1}{LHSV} \cdot k$$

$$k = -LHSV \cdot \ln(1 - X_A) \quad (XI)$$

Tomando en cuenta que:

$$X_A = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}}$$

$$1 - X_A = \frac{C_A}{C_{Ao}}$$

Sustituyendo en la ecuación XI:

$$k = -LHSV \cdot \ln\left(\frac{C_A}{C_{Ao}}\right) \quad (XII)$$

Por otro lado, de la ecuación de Arrhenius: $k = k_o \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T}}$

Igualando la ecuación XII a la expresión de Arrhenius:

$$k = -LHSV \cdot \ln\left(\frac{C_A}{C_{Ao}}\right) = k_o \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T}} \quad (XIII)$$

Finalmente, desarrollando la ecuación anterior se obtuvo la siguiente expresión:

$$\ln\left[-LHSV \cdot \ln\left(\frac{C_A}{C_{Ao}}\right)\right] = \ln(k_o) + \left(-\frac{Ea}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad (XIV)$$

Observándose una ecuación general de una recta ($y = b + m \cdot x$), donde:

$$y = \ln \left[-LHSV \cdot \ln \left(\frac{C_A}{C_{Ao}} \right) \right] \quad (XV)$$

$$x = \frac{1}{T} \quad (XVI)$$

Sustituyendo las concentraciones iniciales y finales de las olefinas, tanto individuales como totales, para cada condición (T y LHSV), se graficó la expresión de Arrhenius en un PFR para la reacción de hidrogenación de olefinas, tal como se muestra en las figuras del capítulo VI.

Igualmente, sustituyendo la cantidad total de azufre inicial y final para cada condición, se obtuvo el diagrama de Arrhenius mostrado en el capítulo VI. De las gráficas anteriormente mencionadas, se obtuvo la energía de activación y el factor de frecuencia (preexponencial) para todas las reacciones globales involucradas, tal como se muestra a continuación:

$$b = \ln(ko) \Rightarrow ko = \exp(b)$$

$$m = -\frac{Ea}{R} \Rightarrow Ea = -m \cdot R$$

Por otro lado, se estimó un valor de 0,5 para el valor de alfa, 1.3E+8 para la constante cinética de la reacción inversa de interconversión y 30 para las energías de estabilización (x,y,z). Con todos estos valores estimados se procedió a comprobar la correcta ejecución del código en Matlab.

5.7.2 Procedimiento de ajuste de los parámetros cinéticos

Una vez que el código ejecutó correctamente con los valores estimados para los parámetros cinéticos, era necesario ajustar dichos valores de manera tal que la variable de salida del integrador del balance de materia (las concentraciones) fuesen lo más cercanas posibles a los valores obtenidos por los datos experimentales.

Para ello, se creó un archivo con dichas concentraciones de manera que el programa lo leyese como un dato de entrada. Luego se programó otro código en el cual se utilizaron métodos numéricos específicos.

Se decidió utilizar el valor del residual, de la diferencia cuadrada entre las concentraciones experimentales y las obtenidas por el código, como indicador del ajuste y no la desviación estándar como comúnmente es utilizado debido a que el programa Matlab posee una función intrínseca (*función de Matlab*) que realiza un algoritmo de cálculo que resuelve eficientemente problemas de mínimos cuadrados donde las expresiones involucradas no son lineales.

La sintaxis de dicha función, para los parámetros X_i a ajustar, es de la forma:
 $X_i = \text{Función de Matlab}(\text{Función Residual}, X_{i0}, L_{Bi}, U_{Bi}, \text{Opciones de iteración})$

mediante la cual resuelve problemas de la forma:

$$\text{Función residual} = \text{Mínimo de } \sum \{\text{Residual}(C_i)^2\}$$

Por lo tanto, era necesario crear la *función residual* para que éste ejecutara. Por ello, se programó un ciclo que determinase el residual entre las concentraciones experimentales y las teóricas para los componentes medibles, esto sin tomar en cuenta los sitios activos ya que las

concentraciones de éstos solo sirven de intermediarios en la determinación de las de los productos de reacción. Dicho ciclo se realizó para cubrir todas las condiciones experimentales (desde 1 hasta 9).

El residual calculado se almacenó en una *función residual* que posteriormente la *función de Matlab* optimizaría de acuerdo a la sintaxis mencionada anteriormente; la cual requería de unas opciones como la tolerancia y el número máximo de iteraciones permisibles (opciones de iteración), además de los valores de Xi_0 , LBi y UBi . Éstos valores son la semilla a partir de la cual el programa ajusta los parámetros, es decir, definen el conjunto de límites inferior y superior a designar al conjunto de variables Xi (los parámetros) donde la solución estaría en el rango: $LBi \leq Xi \leq UBi$

Una vez creado el nuevo código para el ajuste de los parámetros, en base a la data experimental, el procedimiento consistió en modificar la semilla una cantidad considerable de veces hasta asegurar que el mínimo obtenido por el programa fuese el mínimo global que ajustase el modelo cinético y no un mínimo local al valor central de dicha semilla.

CAPÍTULO VI

AJUSTE DE PARÁMETROS CINÉTICOS

En esta sección se describe el procedimiento llevado a cabo para realizar el ajuste de los parámetros necesario para validar el modelo cinético planteado para la nafta sintética seleccionada. Así mismo, se explica detalladamente el procedimiento mediante el cual se realizó el ajuste de dichos parámetros en base a la data experimental de acuerdo a la expresión de Arrhenius.

Como se explicó en el capítulo V, una vez creado el nuevo código para el ajuste teórico de los parámetros, el procedimiento consistió en modificar la semilla una cantidad considerable de veces hasta intentar asegurar que el mínimo obtenido por el programa fuese el mínimo global que ajustase el modelo cinético y no un mínimo local al valor central de dicha semilla. A pesar del esfuerzo realizado para ello, no fue posible conseguir el conjunto de valores para los siete parámetros que lograrse ajustar las concentraciones determinadas de forma teórica con las concentraciones experimentales, lo cual se supone que se debe a la poca data experimental y a la calidad de la misma respecto a los azufrados, puesto que fue necesario realizar una gran cantidad de consideraciones.

Por lo tanto, en este trabajo de grado, se decidió dejar planteado el modelo cinético realizado puesto que se debió a una amplia investigación; y se propone, que se realice la mayor cantidad de pruebas experimentales con los equipos requeridos (incluyendo análisis discriminados de azufre) para conseguir los valores de los parámetros cinéticos planteados en el modelo matemático desarrollado.

De igual forma, tal como se explicó en el capítulo anterior para conseguir un valor estimado de los parámetros cinéticos que aportan mayor información acerca de la cinética del mecanismo de reacción planteado (E_a y K_o), se decidió realizar una estimación de dichos valores para cada una de las reacciones de hidrogenación de las olefinas así como para las reacciones desde un punto de vista global. Los gráficos de Arrhenius obtenidos, para cada una de las olefinas, se muestran a continuación:

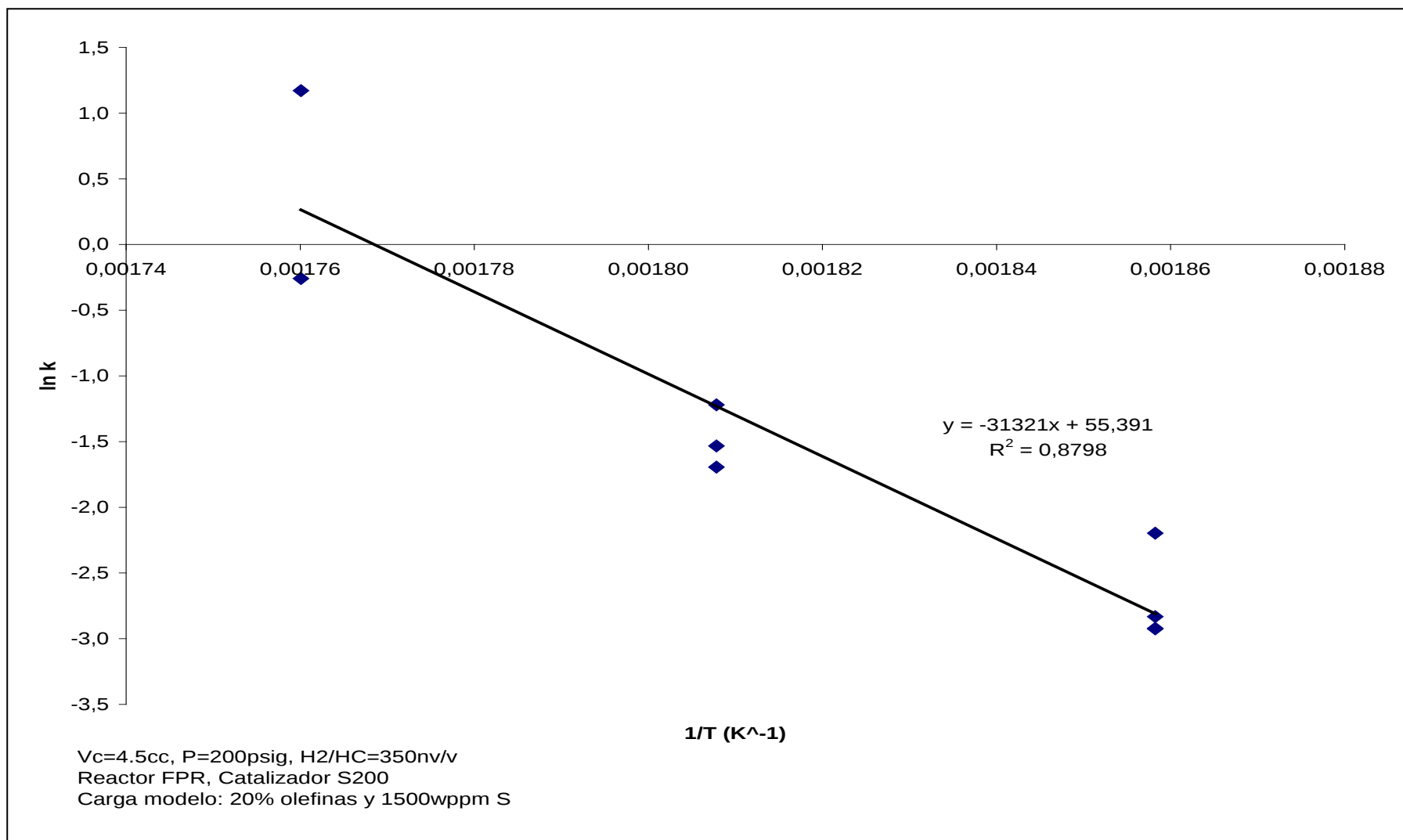


Figura 6.1 Gráfico de Arrhenius para la reacción de hidrogenación de la olefina iC₅= en la planta SAT

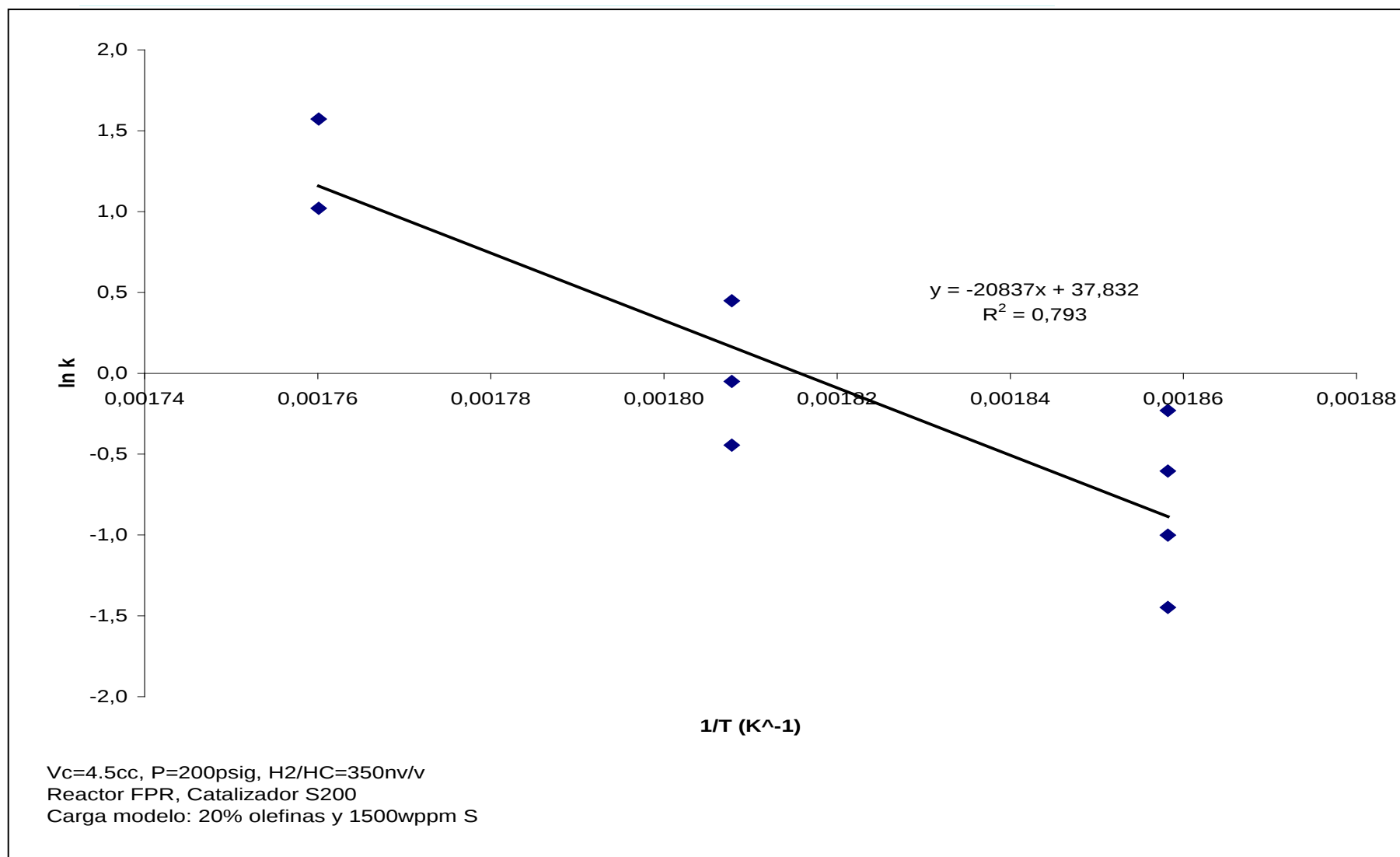


Figura 6.2 Gráfico de Arrhenius para la reacción de hidrogenación de la olefina iC_6^- en la planta SAT

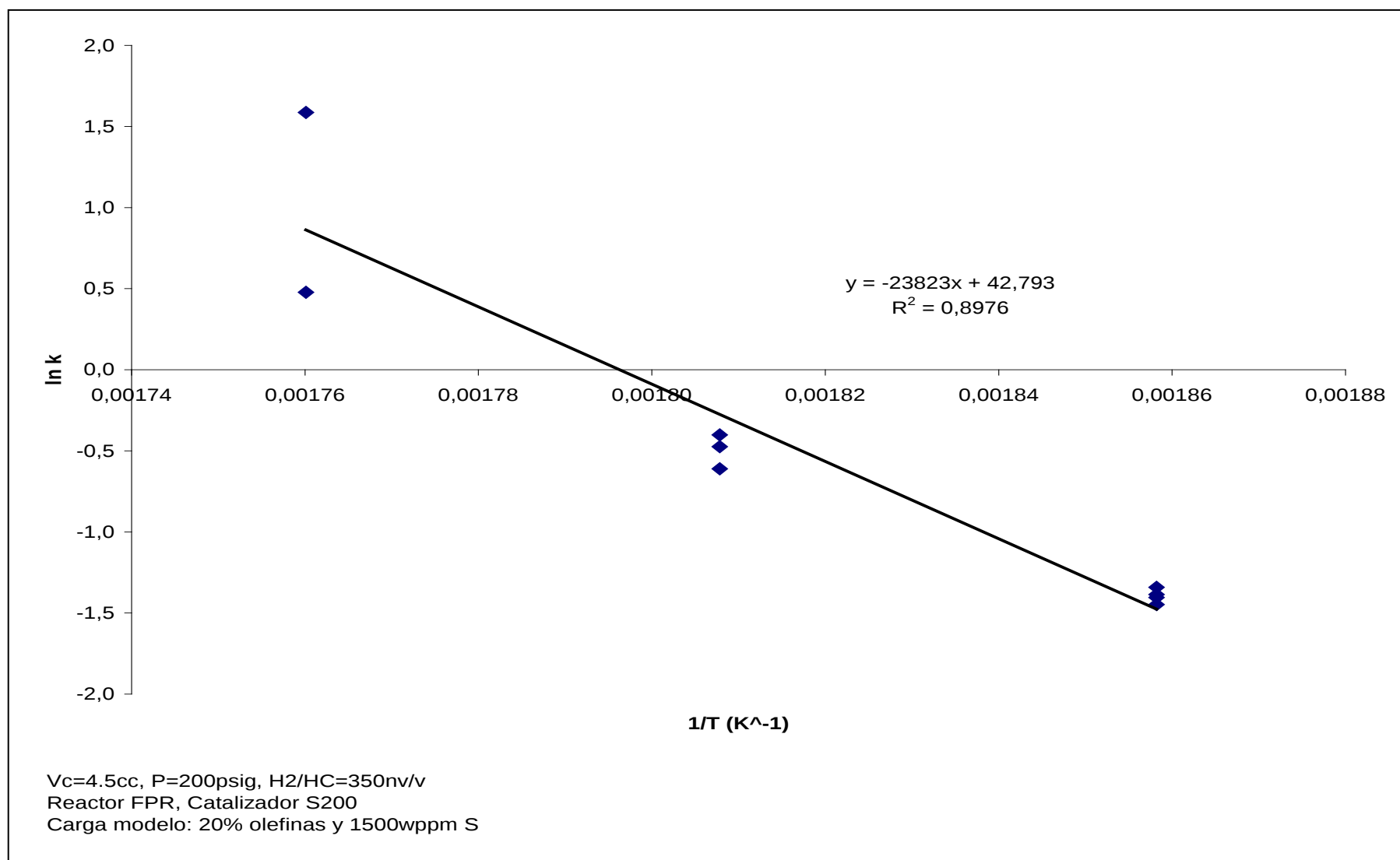


Figura 6.3 Gráfico de Arrhenius para la reacción de hidrogenación de la olefina $cC_6=$ en la planta SAT

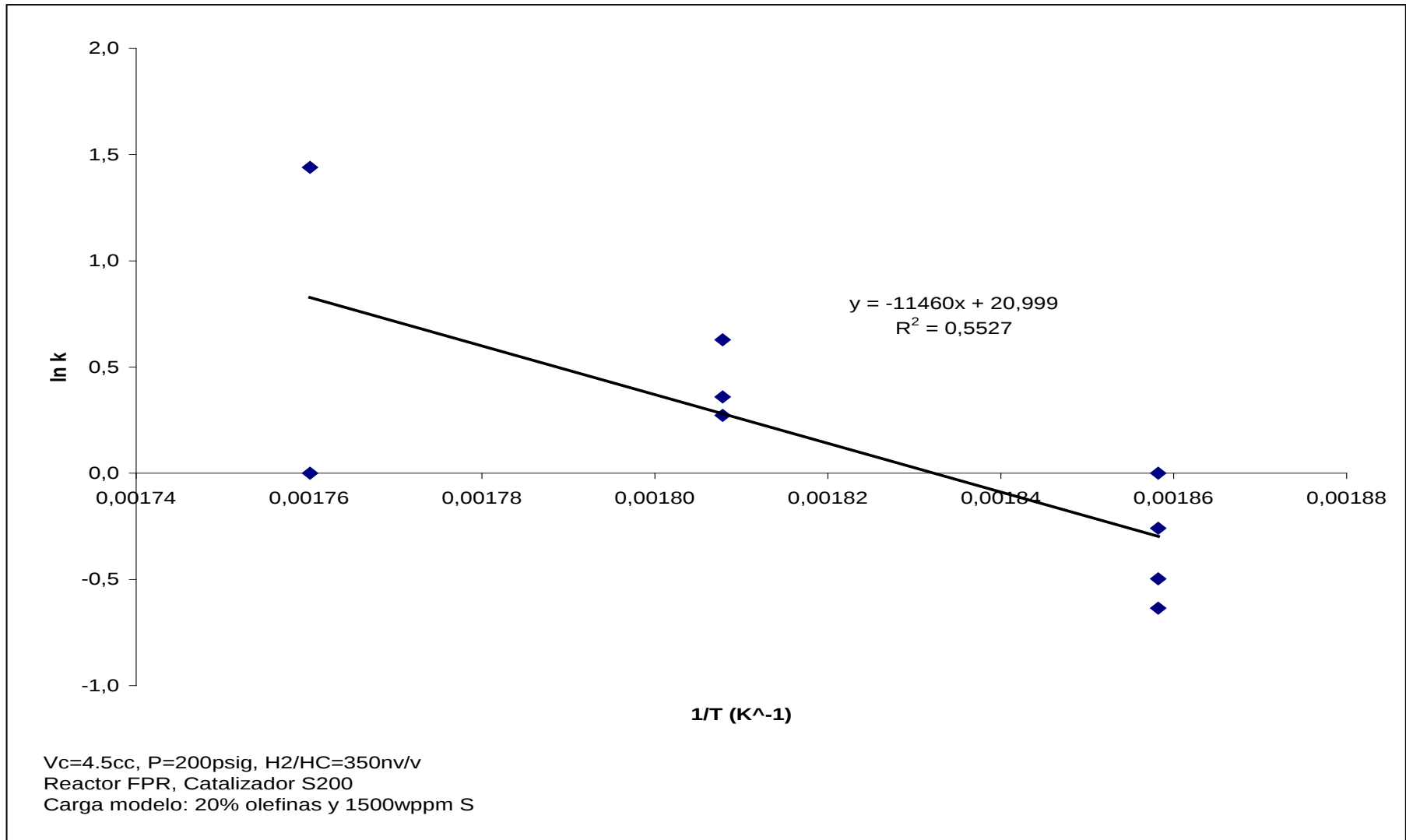


Figura 6.4 Gráfico de Arrhenius para la reacción de hidrogenación de la olefina iC_8 en la planta SAT

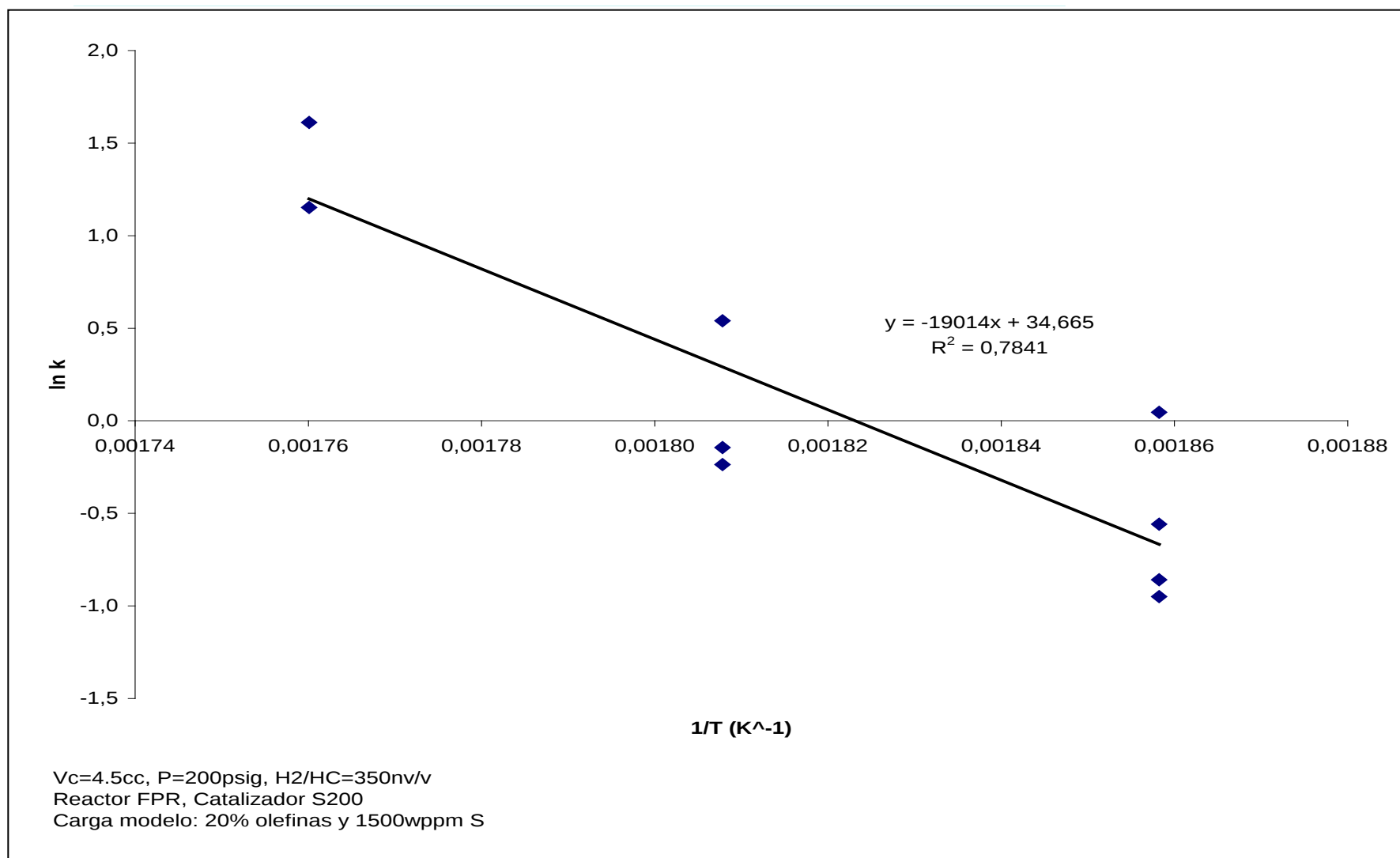


Figura 6.5 Gráfico de Arrhenius para la reacción de hidrogenación de la olefina nC_8 en la planta SAT

Tal como se explicó en el aparte 5.7.2 del capítulo anterior, de los gráficos de Arrhenius se puede obtener la energía de activación y el factor de frecuencia respectivo a cada una de las reacciones, los cuales se muestran a continuación:

TABLA 6.1
VALORES OBTENIDOS DE LAS GRÁFICAS DE ARRHENIUS PARA CADA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE OLEFINA EN LA PLANTA SAT

Compuesto	b	m	Energía de activación Ea (cal/mol.K)	Factor de frecuencia Ko (**)
iC ₅ ⁼	55,391	-31321	62234,827	1,14E+24
iC ₆ ⁼	37,832	-20837	41403,119	2,69E+16
cC ₆ ⁼	42,793	-23823	47336,301	3,84E+18
iC ₈ ⁼	20,999	-11460	22771,020	1,32E+9
nC ₈ ⁼	34,665	-19014	37780,818	1,13E+15

** Las unidades de Ko dependen del orden de las reacciones

Si se comparan los valores de la tabla anterior con los presentados en el aparte 4.2 del capítulo IV, se observa que la reacción de hidrogenación que requiere mayor energía de activación es la de la olefina iC₅⁼, lo cual significa que debe alcanzarse una barrera energética mayor para hidrogenar la misma; razón por la cual se observó una menor conversión de hidrogenación de dicha olefina para todo el rango de experimentos. Asimismo, se observa como la olefina iC₈⁼ es quien tiene la menor energía de activación, por lo tanto al ser el compuesto que debía alcanzar una barrera energética menor para hidrogenarse, fue el compuesto que presentó mayor conversión en todas las condiciones experimentales.

Por otro lado, la variación observada en los resultados obtenidos para el factor preexponencial en la expresión de Arrhenius no da indicio alguno de la influencia de la temperatura en la reacción. Esto, porque dicho valor está asociado a la frecuencia

vibracional de las moléculas implicadas en la reacción y no a las condiciones experimentales a las que se lleve a cabo la misma.

Cabe destacar, que la dispersión observada en las linealizaciones de las figuras 6.1 a 6.5 se debe a que el diseño experimental no es simétrico, es decir, a una misma temperatura se realizaron diferentes velocidades espaciales y, entre distintas temperaturas las velocidades estudiadas no fueron las mismas, por lo que la gráfica muestra la influencia simultánea de las dos variables estudiadas. Esto no quiere decir que la linealización esté errada sino que el valor de R^2 tan alejado de 1 se debe a lo explicado.

De igual forma, se presentan los gráficos de Arrhenius para las reacciones globales de hidrogenación y de hidrodesulfuración con el fin de determinar la energía de activación y el factor de frecuencia para dichas reacciones, como sigue:

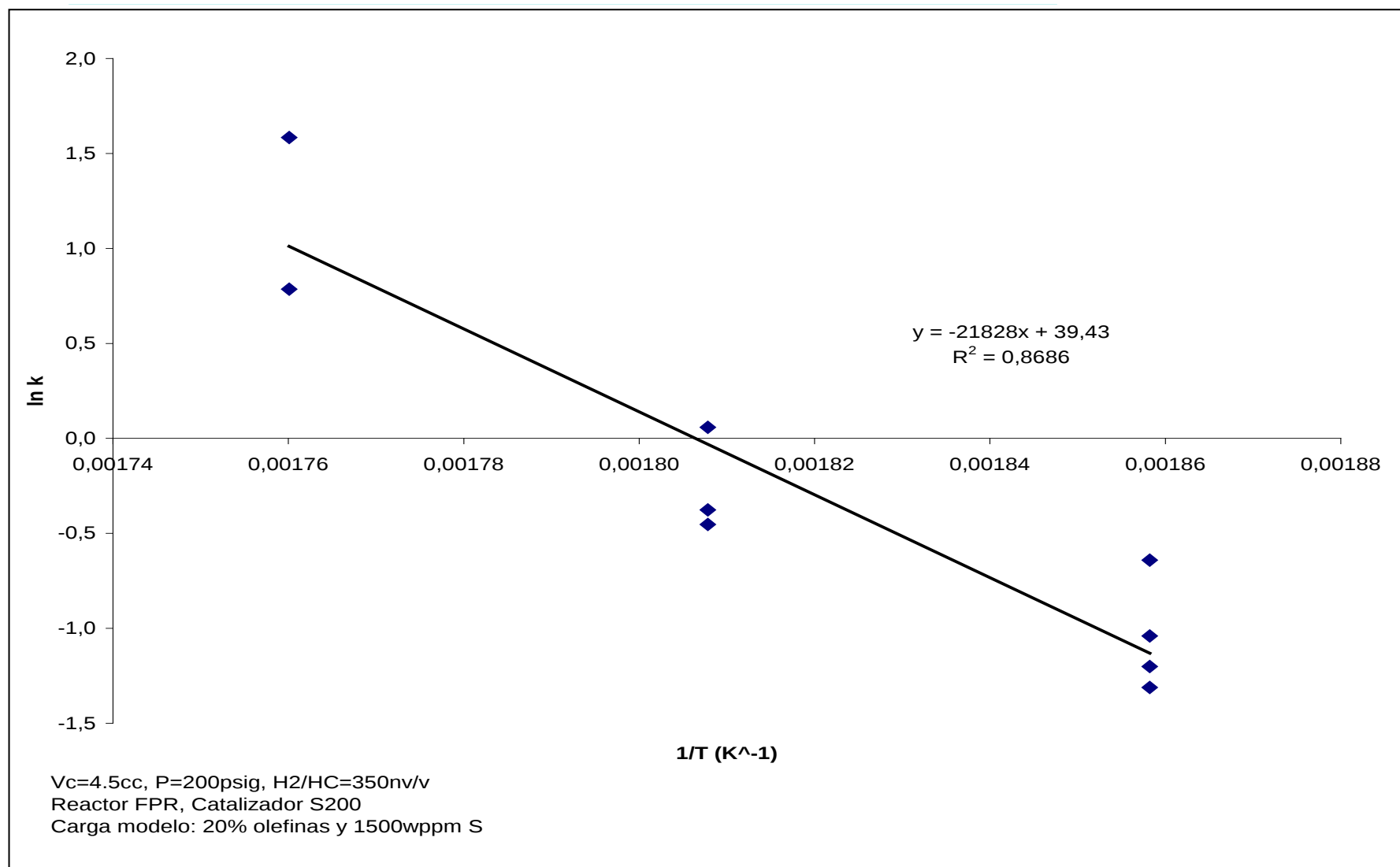


Figura 6.6 Gráfico de Arrhenius para la reacción de hidrogenación total de olefinas en la planta SAT

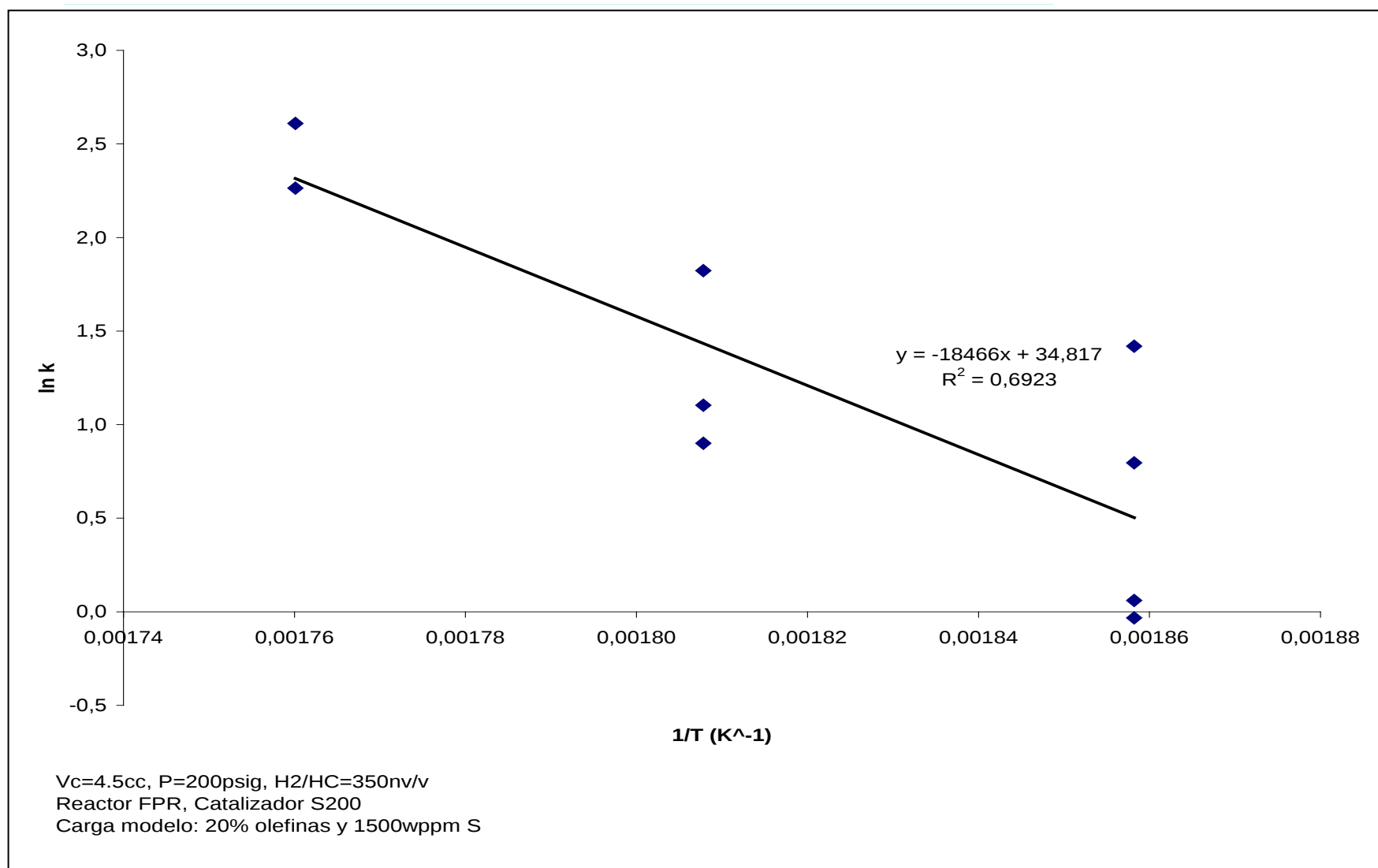


Figura 6.7 Gráfico de Arrhenius para la reacción de hidrodesulfuración total en la planta SAT

De igual forma, a partir de los gráficos de Arrhenius se puede obtener la energía de activación y el factor de frecuencia respectivo a cada una de las reacciones, tal como se muestra a continuación:

TABLA 6.2

PARÁMETROS CINÉTICOS ESTIMADOS A PARTIR DE LA DATA EXPERIMENTAL
PARA LAS REACCIONES GLOBALES LLEVADAS A CABO EN LA PLANTA SAT

Reacción	b	m	Energía de activación Ea (cal/mol.K)	Factor de frecuencia Ko (**)
Hidrogenación de olefinas	39,43	-21828	43372,236	1,33E+17
Hidrodesulfuración	34,817	-18466	36691,942	1,32E+15

** Las unidades de Ko dependen del orden de las reacciones

Lo interesante de los resultados obtenidos en la tabla anterior para las reacciones desde el punto de vista global, es que se observa claramente como la reacción de hidrogenación de olefinas presenta una energía de activación mayor que la reacción de hidrodesulfuración (sin tomar en cuenta el camino que ésta tome); razón por la cual en estos procesos selectivos se realizan estudios experimentales para determinar las condiciones óptimas de operación de manera tal que se favorezca la reacción deseada alcanzando sólo la barrera energética requerida, tanto como sea posible.

RECOMENDACIONES

A continuación, se plantean una serie de recomendaciones en base a lo discutido y analizado en este trabajo de investigación

- Modificar la columna Al_2O_3 del cromatógrafo GC-5890 para obtener una mejor resolución de los picos de hidrocarburos, específicamente los isómeros de las olefinas.
- No utilizar el equipo de quimioluminiscencia en línea con plantas de alta presión, de ser necesario, analizar las muestras con inyecciones de forma manual.
- Para eliminar el H_2S disuelto en las muestras recolectadas de la planta SAT, no se debe despojar con nitrógeno sino neutralizarlas con soda cáustica al 20 % en volumen.
- De poder realizarse pruebas experimentales donde se discrimine correctamente los compuestos azufrados, se recomienda ajustar el fenómeno de recombinación y la desulfuración de la carga en competencia por las dos vías planteadas en el modelo cinético desarrollado en esta investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Brunet S., Mey D., Pérot G., Bouchy C. y Diehl F. (2004). *On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review.*

Applied Catalysis A: General 278, 143-172.

Doraiswamy L., Sharma M. (1984). *Heterogeneous reactions: analysis, examples and reactor design.*

Volume 1: Gas-solid and solid-solid reactions. A Wiley-interscience publication
John Wiley & Sons, Inc. Impreso en los Estados Unidos de America.

FP training-enspm. (2005). *Process engineering applied to petroleum refining.*

Module 7: Refining process (1). Hydrotreatment processes.

Hurtado, L. (2002). *Estudio exploratorio a escala banco de evaluación de catalizadores de hidroconversión de naftas.*

Trabajo especial de grado sin publicación, PDVSA-Intevep, Venezuela.

James Gary y Glenn Handwerk. (1980). *Refino de Petróleo.*

Editorial Reverté, s.a. España.

Klimova, T., Solís, D. y Ramírez, G. (1998). *New selective Mo and NiMo HDS catalysts supported on Al_2O_3 -MgO(x) mixed oxidized.*

Catalysis Today 43, 135-146.

Li, X., Wang, A., Egorova, M. y Prins, R. (2007). *Kinetics of the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo and NiMo on γ - Al_2O_3 .*

Journal of Catalysis 0, 1-11.

Makoto, T., Miki, Y., Kanda, Y., Matsui, T., Harada, M. y Yoshimura, Y. (2005). *Selective hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo/Al₂O₃ sulfide catalyst*. Catalysis Today 104, 64-69.

Makoto, T., Miki, Y., Matsui, T., Harada, M. y Yoshimura, Y.. (2007). *Reactivity of olefins in the hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo sulfide catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental 70, 542-547.

Manual de Hidrotratamiento. (1996). Instituto de desarrollo profesional y técnico. Centro internacional de educación y desarrollo, CIED filial de PDVSA.

Marafi, A., Al-Hindi, A. y Stanislaus, A. (2007). *Deep desulfurization of full range and low boiling diesel streams from Kuwait Lower Fars heavy crude*. Fuel Processing Technology 88, 905-911.

Martinis, Jorge M. (2004). *Single event kinetic modeling of solid acid alkylation of isobutene with butene over proton-exchanged γ -zeolite*.

Octave Levenspiel. (1974). *Ingeniería de las reacciones químicas*. Editorial Reverté s.a.

Scott Fogler. (2001). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. Tercera Edición. Pearson Educación, México.

Topsoe H., Clausen B.S., Massoth F.E. (1996). *Hydrotreating catalysis*. Volume: 11. Springer, Berlin.

CONCLUSIONES

A continuación, en base a los resultados obtenidos y analizados, se plantean las conclusiones a las cuales se llegó en la realización del presente trabajo de investigación para optar al título de Ingeniero Químico

- Para 200 psig, el punto de rocío de la mezcla sintética estudiada es 166,91 °C.
- Las válvulas del sistema de inyección del GC-5890 soportan la temperatura requerida para mantener vaporizada la mezcla.
- En las líneas de alimentación líquida y las de producto de reacción, de la planta SAT, es necesario utilizar mantas de calentamiento controladas a 200 °C para asegurar la completa vaporización de la mezcla dentro de las mismas.
- La especiación de los hidrocarburos, en específico de las olefinas, en un GC-5890 con la columna de Al_2O_3 no arroja buenas resoluciones de los picos.
- La cuantificación del azufre total con la técnica de fluorescencia de rayos x es precisa.
- El análisis cualitativo del azufre discriminado mediante la técnica de quimioluminiscencia molecular es preciso tanto en inyecciones manuales como en inyecciones en línea con la planta SAT.
- La cuantificación del azufre discriminado mediante la técnica de quimioluminiscencia molecular no es preciso en análisis en línea con la planta SAT y presenta desviaciones significativas respecto a la técnica de fluorescencia.
- El modo de operación seleccionado para operar la planta SAT con el reactor de flujo de tipo pistón fue de flujo cocorriente ascendente.
- En el blanco realizado en la planta de microreactividad no se observó la formación de mercaptanos.
- La recombinación es un fenómeno que requiere de catalizador para observarse a las condiciones de operación de 200 psig y 280 °C.
- Al incrementar la temperatura en el lecho de la planta SAT con el catalizador S200 a una misma velocidad espacial se favorece el avance de la reacción de HDS.

- Al incrementar la velocidad espacial en la planta SAT con el catalizador S200 a una misma temperatura de reacción disminuye la desulfuración de la carga sintética.
- Para todo el rango de temperaturas estudiado, la conversión por hidrogenación de olefinas (tanto individual como total) disminuyó a medida que se incrementaba la velocidad espacial.
- Para todas las velocidades espaciales estudiadas, el porcentaje de conversión por hidrogenación de olefinas (tanto individual como total) aumentaba a medida que se incrementaba la temperatura de reacción.
- La mayor conversión de hidrogenación de olefinas se presentó en los compuestos de cadena más larga (C_8).
- La olefina ramificada de ocho átomos de carbono (iC_8) se hidrogenó en mayor cantidad que su isómero lineal (nC_8).
- La olefina que menos se hidrogenó en todas las condiciones experimentales estudiadas fue el 2-metil-2-buteno.
- Para favorecer la hidrodesulfuración selectiva requerida en la planta SAT con el catalizador S200, con un equilibrio entre el consumo energético y el tiempo requerido para la operación se debe operar a $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $4,5\text{ h}^{-1}$ ó a $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1,5\text{ h}^{-1}$.
- No fue posible conseguir el conjunto de valores para los siete parámetros cinéticos propuestos que lograra ajustar las concentraciones determinadas de forma teórica con las concentraciones experimentales.
- La reacción de hidrogenación de olefinas que requiere de mayor energía de activación es la del 2-metil-2-buteno.
- La reacción de hidrogenación de olefinas que requiere de menor energía de activación es la de la olefina 2-metil-1-hepteno.
- La reacción de hidrogenación de olefinas presentó una energía de activación mayor que la reacción de hidrodesulfuración.

REFERENCIAS ELECTRONICAS

Petróleos de Venezuela, S.A. (2007, Agosto13). [Página web en línea].

Disponible: <http://www.pdvsa.com> [Consulta: 2007, Agosto 16].

SelectFining™ Process. [Página web en línea].

Disponible: <http://www.uop.com> [Consulta: 2007, Agosto 20]

Scanfining™ Process. [Página web en línea].

Disponible: http://www.exxonmobil.com/apps/refiningtechnologies/fuels/mn_scanfining.html

<http://www.hydrocarbons-technology.com>