Disertación de Doctorado en Ingeniería Química

ESTUDIO, MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE LOS PROCESOS SIMULTÁNEOS DE HIDRODESULFURIZACIÓN (HDS), HIDRODESNITROGENACIÓN (HDN) E HIDRODESAROMATIZACIÓN (HDA) EN GASÓLEOS DE VACÍO

FAVIO YOVANY JIMÉNEZ INOCENCIO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

Posgrado en Ingeniería Química

Bucaramanga, Colombia

2007

Disertación de Doctorado en Ingeniería Química

ESTUDIO, MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE LOS PROCESOS SIMULTÁNEOS DE HIDRODESULFURIZACIÓN (HDS), HIDRODESNITROGENACIÓN (HDN) E HIDRODESAROMATIZACIÓN (HDA) EN GASÓLEOS DE VACÍO

FAVIO YOVANY JIMENEZ INOCENCIO

Tesis doctoral presentada como requisito parcial para optar por el título de Doctor en Ingeniería química

Director
Dr. Viatcheslav Kafarov
Profesor titular Universidad Industrial de Santander, UIS

Codirector
Dr. Manuel L. Núñez
Instituto Colombiano del Petróleo

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas
Posgrado en Ingeniería Química
Bucaramanga, Colombia
2007

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer inmensamente a mi director de tesis, el Profesor Kafarov, cuya asesoría fue siempre más allá de sus deberes académicos, y de quien recibí consejos y aportes invaluables, que me han servido tanto en el camino de la investigación, como a lo largo de mi vida. De igual forma, deseo expresar mi gratitud al Dr. Manuel Núñez del Instituto Colombiano del Petróleo, por su confianza personal, por sus contribuciones académicas, y por su apoyo incondicional durante mi estadía y trabajo experimental en el ICP. Este trabajo requirió de un elevado apoyo financiero y logístico en plantas piloto y laboratorios de análisis fisicoquímico, y Manuel siempre estuvo dispuesto a colaborarme en la solución de los inconvenientes técnicos y logísticos que se presentaron en el camino.

Al profesor Rubens Maciel Filho de la Universidad Estatal de Campinas UNICAMP en Brasil, por haberme recibido y acogido como uno de sus investigadores invitados, y por el apoyo académico y fraternal que recibí de él, de su esposa, la Dra. Maria Regina, así como de todo el personal de los laboratorios que visité (Laboratório de otimização, projeto, desenho e controle avançado de processos-LOPCA, Laboratório de processos de separação-LDPS, y Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear-SPINLAB) . A Lamia, Nadson, Elmer, Felix, Rodrigo, Nívea, Víctor, Alex, Julio, Betania, Mario, Urso, Elton, Cristiano, y a todos los compañeros de UNICAMP con quienes compartimos gratos momentos.

A Eduardo y Karina por su apoyo con el desarrollo del software y por su gratificante amistad. A Magda, Ivan, Juan Carlos, Emerson, Oscar, y a todo el personal de los laboratorios y de las plantas piloto de destilación fraccionada, extracción líquido-líquido, y de hidrotratamiento del ICP, que me colaboró durante el trabajo.

A mis padres, a mis hermanos, a Sandra, y a toda mi familia, por su paciencia y apoyo en todos los momentos que no pude estar con ellos, en aras de mi formación profesional.

Al profesor Hernán Darío Álvarez Zapata, cuyos valiosos consejos y recomendaciones me ayudaron en la construcción de la versión final de la tesis.

También quiero expresar mi gratitud con la Universidad Industrial de Santander, con el profesor Alvaro Ramirez Garcìa, y con todos los profesores que han contribuido a mi formación académica en la escuela de Ingeniería Química, y especialmente con Colciencias por la beca-crédito concedida bajo el programa de Apoyo a Doctorados Nacionales, y con Ecopetrol por el convenio UIS-ICP, legalizado por medio del Otrosi No. 3 de Agosto de 2004, que hizo posible en gran parte el desarrollo técnico de esta investigación.

Por la entereza de mi vida, y por cualquier cosa noble, buena, decente, creativa, o maravillosa que pueda estar haciendo con ella.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABLAS

ABREVIATURAS

INTRODUCCION GENERAL

Planteamiento del problema 1

Antecedentes de la investigación 4

Objetivos de la investigación 8

Metodología de la investigación y presentación de la tesis 9

Novedad científica y práctica de la tesis 12

Publicaciones 13

CAPITULO I

ESTADO DEL ARTE EN PROCESOS DE HIDRODESULFURIZACIÓN (HDS), HIDRODESNITROGENACIÓN (HDN) E HIDRODESAROMATIZACIÓN FRACCIONES DEL PETROLEO.

1.1 Introducción 15

1.2 Hidrotratamiento catalítico 17

1.3 Legislación ambiental 20

1.4 Proceso industrial 22

1.4.1 Etapas del proceso 22

1.4.2 Reactor Trickle Bed 24

1.4.3 Catalizadores de HDT 26

1.4.4 Variables de operación 28

1.5 Hidrodesulfurización 31

1.6 Hidrodesnitrogenación 39

1.7 Hidrodesaromatización 43

CAPÍTULO II

PLANTA PILOTO DE HIDROTRATAMIENTO, Y SELECCIÓN DE CARGAS, REACTIVOS, Y TECNICAS ANALÍTICAS.

2.1 Selección de cargas 46

2.2 Selección de reactivos 50

2.2.1 Compuestos puros 50

2.2.2 Agua 53

2.2.3 Cortes de aromáticos de un VGO 54

2.3 Planta piloto de hidrotratamiento 55

2.3.1 Sulfurización del catalizador 57

2.3.2 Condiciones de operación 57

2.4 Técnicas analíticas 57

CAPÍTULO III

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO SIMULTÁNEO DE COMPUESTOS DE AZUFRE, NITRÓGENO Y AROMÁTICOS DURANTE EL HIDROTRATAMIENTO DE FRACCIONES PESADAS DEL PETROLEO.

3.1 Resumen 61

3.2 Introducción

3.3 Parte experimental y metodología 62

3.4 Resultados y discusión

3.4.1 Caracterización de cargas 62

3.4.1.1 Destilación simulada (SimDis) 62

3.4.1.2 Distribución de compuestos de azufre, nitrógeno básico y nitrógeno no-básico 66

3.4.1.3 Contenido de aromáticos 66

3.4.1.4 Correlaciones establecidas 67

3.4.2 Hidrotratamiento de las cargas 69

3.4.2.1 Destilación simulada (SimDis) 69

3.4.2.2 Conversión de compuestos de azufre, nitrógeno básico y nitrógeno no-básico 69

3.4.2.3 Conversión de familias de aromáticos 75

3.4.2.4 Reactividades y selectividades 76
3.4.2.5 Correlaciones establecidas 78
3.4.3 Rutas de hidrotratamiento directa vs. indirecta 79
3.4.4 Análisis de resultados obtenidos por Resonancia Magnética Nuclear (RMN)
3.4.4.1 Bases de estimación 80
3.4.4.2 Caracterización de cargas 82
3.4.4.3 Hidrotratamiento de las cargas 83
3.5 Conclusiones 85

CAPITULO IV

INVESTIGACIÓN DE LOS EFECTOS INHIBITORIOS ENTRE COMPUESTOS DE AZUFRE, NITRÓGENO Y AROMATICOS DURANTE EL HIDROTRATAMIENTO DE FRACCIONES DE VACÍO

4.1 Resumen 86
4.2 Introducción 86
4.3 Estado del Arte 87
4.3.1 Efectos inhibitorios de H_2S sobre la HDT 87
4.3.2 Efectos inhibitorios de moléculas aromáticas sobre la HDS 88
4.3.3 Efectos inhibitorios de moléculas nitrogenadas sobre la HDS 90
4.3.4 Efectos Inhibitorios sobre la HDN 93
4.3.5 Otros efectos 94
4.4 Metodología 95
4.5 Resultados y discusión 96
4.5.1 HDT de VGOH Matriz más compuestos puros 96
4.5.2 HDT de LVGO más compuestos puros 99
4.5.3 HDT de Base Parafínica más compuestos puros 101
4.5.4 HDT de emulsiones 102
4.6 Discusión 104
4.7 Conclusiones 106

CAPITULO V

INVESTIGACION DEL EFECTO DE LA ADICION DE AGUA SOBRE LOS PROCESOS DE HIDRODESULFURIZACION, HIDRODESNITROGENACIÓN E HIDRODESAROMATIZACION EN GASÓLEOS DE VACÍO

5.1 Resumen 108

5.2 Introducción 108

5.3 Estado del Arte 109

5.4 Parte Experimental 111

5.5 Resultados y discusión 112

5.6 Conclusiones 124

CAPITULO VI

MODELAMIENTO Y SIMULACION DEL REACTOR INDUSTRIAL PARA HIDROTRATAMIENTO DE GASÓLEOS DE VACÍO. REACCIONES SIMULTÁNEAS DE HIDRODESULFURIZACIÓN, HIDRODESNITROGENACIÓN E HIDRODESAROMATIZACIÓN.

6.1 Resumen 125

6.2 Introducción 125

6.3 Estado del Arte 127

6.4 Sección experimental 130

6.5 Ecuaciones Cinéticas

6.5.1 HDS 133

6.5.2 HDN 136

6.5.3 HDA 136

6.6 Desarrollo del modelo del reactor TBR

6.6.1 Reactor Industrial 137

6.6.2 Modelo de reactores Trickle Bed (TBR) 138

6.6.2.1 Ecuaciones de balance 140

6.6.2.2 Propiedades fisicoquímicas 142

6.7 Resultados y discusión

6.7.1 Perfiles de concentración durante selección de modelos 144

6.7.2 Variables operacionales 147

6.7.3 Desempeño de la simulación del reactor Trickle bed 149
6.8 Conclusiones 151
6.9 Nomenclatura 151

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 Conclusiones generales de la investigación 154
7.2 Recomendaciones para trabajo posterior 158

8. REFERENCIAS 160

ANEXOS

ANEXO A1 169
ANEXO A2 170
ANEXO A3 171
ANEXO A4-a 172
ANEXO A4-b 173
ANEXO A5-a 174
ANEXO A5-b 175
ANEXO A5-c 176
ANEXO A5-d 177
ANEXO A6-a 178
ANEXO A6-b 179
ANEXO A6-c 180

Lista de Figuras

Figura 0.1 Metodología general del trabajo de investigación 10

Figura 1.1. Estado del arte actual, en procesos de HDS, HDN y HDA de fracciones del petróleo. 17

Figura 1.2. Especificaciones para contenido de azufre en combustibles diesel en Estados Unidos 21

Figura 1.3 Etapas del proceso comercial de HDT 23

Figura 1.4 Esquema de reactor industrial: "Trickle Bed Reactor" 24

Figura 1.5. Representación de la conversión de HDS, HDN y HDA vs. la temperatura de operación. 29

Figura 1.6. Compuestos típicos de azufre en fracciones del petróleo 33

Figura 1.7. Esquema de reacción del dibenzotiofeno (DBT) 38

Figura 1.8. Compuestos Típicos de nitrógeno en fracciones del petróleo 41

Figura 1.9. Compuestos Aromáticos típicos en fracciones del petróleo 44

Figura 2.1 Estructuras de los compuestos puros escogidos para enriquecer fracciones pesadas del petróleo 54

Figura 2.2 Distribución de familias de aromáticos en los seis cortes de un VGO 55

Figura 2.3 Esquema de la planta piloto de hidrotratamiento 56

Figura 2.4 Esquema del reactor principal de la planta piloto de hidrotratamiento. 56

Figura 3.1. Metodología propuesta para HDT de cortes de VGO y DMO 63

Figura 3.2. Representación de los puntos de ebullición en los cuatro cortes del VGO, con base en datos de destilación simulada (SimDis.) 65

Figura 3.3. Representación de los puntos de ebullición en los cuatro cortes del DMO, con base en datos de destilación simulada (SimDis.) 65

Figura 3.4. Comportamientos comparativos y normalizados para los contenidos de S, Nb y Nnb en los cortes del VGO y DMO 66

Figura 3.5. Correlaciones lineales para contenido de azufre vs. contenido de nitrógeno en los cuatro cortes del VGO 67

Figura 3.6. Correlaciones lineales para contenido de nitrógeno básico vs. nitrógeno no-básico en VGO y DMO. 68

Figura 3.7. Correlaciones lineales para contenido de azufre vs. contenido de nitrógeno en los primero tres cortes del DMO 68

Figura 3.8. Conversión de compuestos de azufre a 330, 350 y 370ºC en los cuatro cortes del VGO y DMO. 72
Figura 3.9. Contenidos de azufre, nitrógeno básico, y nitrógeno no-básico en los cuatro cortes del VGO y DMO. 74
Figura 3.10. Efecto de la temperatura sobre la saturación de aromáticos para VGO y DMO. 75
Figura 3.11. Efecto de la temperatura sobre la disminución del hidrógeno aromático total para VGO y DMO (análisis por RMN) 76
Figuras 3.12. Contenidos de mono-aromáticos, di- aromáticos, tri- aromáticos, y poli- aromáticos a 330, 350 y 370ºC en cortes de VGO y DMO. 77
Figuras 3.13. Correlaciones lineales para contenidos de azufre vs. contenido de nitrógeno básico en cortes de VGOH y DMOH 79
Figuras 3.14. Esquema de tipos de hidrogeno en cadenas alquílicas 81
Figura 4.1. Efecto de compuestos puros sobre la HDS de VGOH Matriz 98
Figura 4.2. Contenido final de Nb después del HDT de VGOH Matriz más compuestos puros 98
Figura 4.3. Contenido final de Nnb después del HDT de VGOH Matriz más compuestos puros 99
Figura 4.4. Conversión de poli-aromáticos luego del HDT del LVGO con compuestos puros 101
Figura 5.1. Conversión de azufre durante el HDT de emulsiones de DMO-Agua a diferentes temperaturas 114
Figura 5.2. Conversión de nitrógeno básico durante el HDT de emulsiones de DMO-Agua a diferentes temperaturas 114
Figura 5.3. Conversión de nitrógeno no-básico durante el HDT de emulsiones de DMO-Agua a diferentes temperaturas 114
Figura 5.4 Remoción de níquel (Ni) durante el HDT de emulsiones de DMO-Agua a diferentes temperaturas 115
Figura 5.5. Remoción de vanadio (V) durante el HDT de emulsiones de DMO-Agua a diferentes temperaturas 116
Figura 5.6. DMO adicional recuperado en emulsiones con agua a diferentes T° 117
Figura 5.7. SimDis para DMOH y DMOH + 5.0 Agua, a 350°C. 117

Figura 5.8. Conversión de carbón Conradson durante el HDT de emulsiones de DMO-Agua a diferentes temperaturas 118
Figura 5.9. Conversión de aromáticos totales durante el HDT de emulsiones de DMO-Agua a diferentes temperaturas 119
Figura 5.10. Conversión de mono-aromáticos durante el HDT de emulsiones de DMO-Agua a diferentes temperaturas. 119
Figura 5.11. Conversión de poli-aromáticos durante el HDT de emulsiones de DMO-Agua 120
Figura 5.12. Relación de la conversión de mono/di aromáticos durante el HDT de emulsiones de DMO-Agua a diferentes temperaturas 120
Figura 5.13. Comportamiento de la relación H/C durante el HDT de emulsiones de DMO-Agua a diferentes temperaturas 121
Figura 5.14. Propiedades y reacciones que se promueven durante el HDT de la emulsión DMO-5.0%Agua a 350 °C 123
Figura 5.15. Reacciones que se inhiben durante el HDT de la emulsión DMO-5.0%Agua a 350 °C 123
Figura 6.1. Esquema general de la estrategia empleada en el modelamiento de reacciones simultaneas de HDT 127
Figura 6.2. Esquema general de la unidad industrial de HDT 138
Figura 6.3. Esquema de transferencia de masa para el modelo de reactor TBR 139
Figura 6.4. Consideraciones y elementos necesarios para el modelamiento y simulación de reactores de HDT 141
Figuras 6.5 a-d. Perfiles de concentración para el DBT a lo largo del reactor, empleando cuatro modelos cinéticos distintos 145
Figuras 6.6 a-d. Perfiles de concentración para el H_2S a lo largo del reactor, empleando cuatro modelos cinéticos distintos 146
Figura 6.7 Variaciones simuladas y experimentales de la conversión de azufre, nitrógeno básico, y nitrógeno no-básico vs. temperatura de HDT 148
Figura 6.8. Variaciones simuladas y experimentales de las conversiones de monoaromáticos, diaromáticos, triaromáticos, y poliaromáticos 148
Figura 6.9. Variaciones simuladas (líneas) de las concentraciones en fase líquida para azufre, nitrógeno total, di+aromáticos y H_2S. 150

Lista de Tablas

Tabla 1.1 Reacciones principales requeridas durante el HDT de distintas fracciones del petróleo 20

Tabla 1.2 Clasificación de la actividad y reactividad relativa de catalizadores de HDT 28

Tabla 1.3 Efecto del incremento de las variables operacionales durante HDT 30

Tabla 1.4 Rangos típicos de operación para HDT de fracciones del petróleo 31

Tabla 1.5 Estudios cinéticos en HDS de compuestos órgano-sulfurados 39

Tabla 1.6 Estudios cinéticos en HDN de compuestos órgano-nitrogenados 42

Tabla 1.7 Estudios cinéticos en HDN de compuestos órgano-nitrogenados 45

Tabla 2.1 Conversión de compuestos de azufre, nitrógeno, aromáticos, y punto de ebullición promedio durante el HDT y re-HDT de un VGO-I. 48

Tabla 2.2 Conversión de compuestos de azufre, nitrógeno, aromáticos, y punto de ebullición promedio durante el HDT y re-HDT de un VGO-II. 49

Tabla 2.3 Estado del arte en experimentación de HDT empleando moléculas modelo 51

Tabla 2.4. Caracterización para análisis durante HDT de fracciones del petróleo 59

Tabla 2.5. Estado del arte en técnicas analíticas para el HDT de fracciones del petróleo 60

Tabla 3.1. Propiedades fisicoquímicas de cargas y cortes. VGO y DMO 64

Tabla 3.2. Relación (MA+DA)/(TA+PA) para cortes del VGO y del DMO. 67

Tabla 3.3. Propiedades fisicoquímicas para los cortes hidrotratados del VGO 70

Tabla 3.4. Propiedades fisicoquímicas para los cortes hidrotratados del DMO 71

Tabla 3.5. Asignación de regiones en el espectro de RMN para tipos de hidrogeno en fracciones del petróleo 81

Tabla 3.6. Variaciones con el incremento en el punto de ebullición, de los diferentes tipos de hidrógeno en los cortes de VGO y DMO 82

Tabla 3.7. Variaciones de los diferentes tipos de hidrógeno con el incremento en el punto de ebullición y con la temperatura, en los cortes de VGOH y DMOH 84

Tabla 4.1 Resumen del estado del arte en inhibiciones de compuestos aromáticos sobre la hidrodesulfurización (HDS) 89

Tabla 4.2 Resumen del estado del arte en inhibiciones de compuestos nitrogenados sobre la hidrodesulfurización (HDS) 91
Tabla 4.3 Resumen del estado del arte en inhibiciones sobre la hidrodesnitrogenación 93
Tabla 4.4. Composiciones (%peso) de las mezclas del gasóleo de vacío matriz (VGOH Matriz) con compuestos puros. 95
Tabla 4.5. Composiciones (%peso) de las mezclas del gasóleo de vacío liviano (LVGO) con compuestos puros 96
Tabla 4.6. Composiciones (%peso) de las mezclas de base parafínica (BP) con compuestos puros 96
Tabla 4.7. Principales propiedades fisicoquímicas de las cargas empleadas 96
Tabla 4.8. Resumen de efectos inhibitorios y promotores sobre las principales reacciones de HDT. 103
Tabla 4.9. Resumen de efectos inhibitorios y promotores del agua sobre las familias de aromáticos 103
Tabla 5.1. Propiedades de la carga (DMO) empleada en las emulsiones 111
Tabla 5.2. Reactividades establecidas durante el HDT a 350°C de emulsiones DMO/Agua 122
Tabla 6.1. Principales características de simulaciones de HDT en literatura 131
Tabla 6.2. Propiedades fisicoquímicas de las cargas hidrotratadas en planta piloto 133
Tabla 6.3. Modelos cinéticos seleccionados para la discriminación de modelos durante HDS de fracciones del petróleo. 135
Tabla 6.4. Conjuntos de datos básicos para comparar modelos cinéticos durante HDS de fracciones de petróleo. 137

Abreviaturas

ACR:	Acridina
ANT:	Antraceno
BP:	Base Parafinica
CBZ:	Carbazol
CCR:	Carbón Conradson
CoMo:	Cobalto-Molibdeno
DDS:	Ruta de desulfurización catalítica directa
DA:	Diaromáticos
DBT:	Dibenzotiofeno
DMDBT:	Dimetil-dibenzotiofeno
DMO:	Fondo de vacío desasfaltado (Demetalized Oil)
DMOH:	Fondo de vacío desasfaltado hidrotratado
DSE:	Diseño secuencial de experimentos
FCC:	Craqueo Catalítico Fluidizado
HCK:	Hidrocraqueo
HDA:	Hidrodesaromatización
HDM:	Hidrodesmetalización
HDN:	Hidrodesnitrogenación
HDT:	Hidrotratamiento
HDS:	Hidrodesulfurización
HYD:	Ruta de hidrogenación catalítica
LCO:	Aceite liviano de ciclo
LHSV:	Velocidad espacial horaria líquida
LVGO:	Gasóleo liviano de vacío
MA:	Monoaromáticos
MVGO:	Gasóleo medio de vacío
NAF:	Naftaleno
NiMo:	Níquel-Molibdeno
Nb:	Nitrógeno básico
Nnb:	Nitrógeno no-básico

Nt:	Nitrógeno total
PA:	Poliaromáticos
PIR:	Pireno
ppm	Partes por millón - en peso
RMN:	Resonancia Magnética Nuclear
S:	Azufre
SimDis:	Destilación simulada
SRGO:	Straight run gas oil
TA:	Triaromáticos
TBR:	Trickle Bed Reactor
TET:	Tetralina, Decahidronaftaleno
TMS:	Tetrametilsilano
UV-Vis:	Ultra violeta visible
VGO:	Gasóleo de vacío
VGOH:	Gasóleo de vacío hidrotratado

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO, MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE LOS PROCESOS SIMULTÁNEOS DE HIDRODESULFURIZACIÓN (HDS), HIDRODESNITROGENACIÓN (HDN) E HIDRODESAROMATIZACIÓN (HDA) EN GASÓLEOS DE VACÍO[*]

AUTORAS: FAVIO YOVANY JIMÉNEZ INOCENCIO[**]

PALABRAS CLAVES: Hidrotratamiento, Gasóleos de vacío, HDS, HDN, HDA, Modelamiento, Simulación, Reactor *Trickle Bed*.

DESCRIPCIÓN:

Fue desarrollado el modelamiento y la simulación de un reactor industrial para hidrotratamiento del tipo *Trickle Bed*, empleando gasóleos de vacío y otras fracciones pesadas del petróleo e información obtenida en planta piloto a condiciones cercanas a las industriales. Fueron tenidas en cuenta las tres principales reacciones de hidrotratamiento: hidrodesulfurización (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), e hidrodesaromatización (HDA). Así mismo, fueron determinados efectos inhibitorios y promotores entre diferentes moléculas puras tales como decahidro-naftaleno, naftaleno, antraceno, pireno (mono, di, tri, poli - aromáticos), carbazol (nitrógeno no básico), acridina (nitrógeno básico), dibenzoiofeno (azufrado), y agua, mezcladas en un gasóleo de vacío severamente hidrotratado (carga matriz) así como en otras fracciones de vacío sin hidrotratar. Técnicas analítica tales como espectroscopía UV-Vis para familias de aromáticos, resonancia magnética nuclear para contenido de aromáticos y otros análisis, destilación simulada (SimDis) y otras pruebas estándar (ASTM) para determinar nitrógeno básico, nitrógeno total, azufre total y otras propiedades, fueron empleadas en la investigación.

Los resultados mostraron tendencias claras para las propiedades fisicoquímicas y familias de aromáticos con respecto a la temperatura de hidrotratamiento y al punto de ebullición de las cargas. De igual modo, fueron obtenidos órdenes de reactividad cuantitativos para compuestos aromáticos, nitrogenados y azufrados. Se encontraron correlaciones muy cercanas a las lineales para contenidos de azufre y nitrógeno en las cargas, indicando que los contenidos de nitrógeno pueden también ser usados para determinar la reactividad de las cargas. Por otro lado efectos inhibitorios y promotores cuantitativos fueron detectados, dependiendo de la carga, los reactivos y las condiciones de operación. En particular, el efecto de adición de agua entre 2.5 y 7.5% consistió en la reducción de productos poli condensados, la aceleración de la hidrogenación de mono-aromáticos, la promoción de la conversión en términos de azufre y carbón Conradson, y en la reducción de los puntos de ebullición. Varias posibles explicaciones para los resultados obtenidos fueron discutidas. Finalmente, fue desarrollado un programa numérico apropiado bajo una interfase amigable que incluyó técnicas de diseño secuencial de experimentos y programación cuadrática secuencial para la simulación del reactor de hidrotratamiento. Los resultados simulados mostraron un buen acuerdo con los datos experimentales de planta piloto.

[*] Tesis doctoral
[**] Facultad de Ciencias Fisicoquímicas. Posgrado de la Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Sc. Viatcheslav Kafarov

SUMMARY

TITLE: STUDY, MODELING AND SIMULATION OF SIMULTANEOUS HYDRODESULFURIZATION (HDS), HYDRODENITROGENATION (HDN) AND HYDRODEAROMATIZATION (HDA) PROCESSES DURING HYDROTREATING (HDT) OF VACUUM GAS OILS [*]

AUTHOR: FAVIO YOVANY JIMÉNEZ INOCENCIO[**]

KEYWORDS: Hidrotreating, Vacuum gas oil, HDS, HDN, HDA, Modelling, Simulation, Trickle bed reactor.

DESCRIPTION:

The modeling of an industrial trickle bed reactor (TBR) for hydrotreating (HDT) of vacuum gas oils (VGO) and other heavy fractions oils was developed based on experiments carried out under typical industrial conditions at pilot plant. Simultaneous reactions for hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN), hydrodearomatization (HDA) and inhibition effects among different molecules such as decahydro-naphtalene, naphthalene, anthracene, pyrene (mono-, di-, tri-aromatic), carbazole (non-basic nitrogen), acridine (basic nitrogen), dibenzotiophene (sulfur), and water, mixed with a vacuum gas oil severely hydrotreated (matrix feed), were taken into account. Analytical techniques selected for this research were nuclear magnetic resonance (NMR), for aromatic content and other analysis, ultra violet–visible spectrometry (UV–Vis), for aromatic families, simulated distillation (SimDis), and standard tests (ASTM) to determinate basic nitrogen, total nitrogen, total sulfur, and other physicochemical properties of vacuum gas oils.

The results showed tendencies for physico-chemical properties, aromatic families, and reactivity orders for sulfur, nitrogen and aromatic compounds with respect to temperature and boiling point, likewise linear relationships between sulfur and basic nitrogen content for feed oils were obtained, indicating that the nitrogen content could be used to determine the reactivity of different feedstocks. On the other hand, quantitative inhibitory and promoter effects on HDS, HDN and HDA were obtained depending of feedstock, reactive and operative conditions. Particularly, the effect of addition of water between 2.5 and 7.5% consisted in reduction of poly-condensates products, acceleration of mono-aromatic hydrogenation, promotion of the conversion in terms of sulfur and con-carbon, and reduction of boiling points. Several possible explanations to these results are discussed. Finally, a suitable numerical program with a user-friendly interface was written for the simulation of industrial hydrotreating reactor. The simulated results showed a good agreement with experimental data obtained at pilot plant.

[*] Doctoral dissertation

[**] Chemical Engineering School, Chemical Engineering Postgraduate Programs
Advisor: Dr. Sc. Viatcheslav Kafarov

INTRODUCCIÓN GENERAL

Planteamiento del Problema

Situación mundial

La demanda mundial de combustibles fósiles ha aumentado en 150 % durante las últimas cuatro décadas hasta unos 80 millones de barriles por día, y se pronostica que aumentará un 50% adicional durante los próximos 20 años [1]. Sin embargo se estima que en el mundo existen 8-9 trillones de barriles de crudo pesado, de los cuales unos 900 billones de barriles son potencialmente explotables con la tecnología actual [2]. De cualquier forma, la reducción dramática de las reservas de petróleo, en un ambiente de precios internacionales crecientes, está obligando a las refinerías del mundo a recurrir cada vez más al consumo de sus reservas de crudos pesados, hasta ahora subexplotadas. El consumo cada vez mayor de crudos pesados en las refinerías, está teniendo un gran impacto en la operabilidad de las plantas, debido a los altos porcentajes de contaminantes presentes, mientras simultáneamente se registran mayores consumos de catalizadores ocasionados por su mayor desactivación. Uno de los mayores impactos se registra en las unidades de ruptura catalítica, encargadas de producir entre el 35 y el 40% de las gasolinas de alto octanaje en una refinería convencional, lo que está presionando la incorporación de procesos de adición de hidrógeno y/o la optimización de los procesos de hidrotratamiento ya existentes para las corrientes que se carga a estos procesos.

El hidrotratamiento catalítico (HDT) es un proceso de hidrogenación que remueve alrededor del 90% de contaminantes tales como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales de las fracciones líquidas del petróleo [3]. Estos contaminantes, de no ser removidos, producirán efectos nocivos sobre equipos, catalizadores y calidad de los productos finales. Típicamente el HDT es realizado antes de procesos tales como reformado catalítico o craqueo catalítico fluidizado (FCC), con el propósito de evitar la desactivación de los catalizadores y mejorar el rendimiento y calidad de los productos. Así mismo, es conocido que durante el proceso de hidrotratamiento, olefinas y aromáticos se convierten en compuestos saturados, responsables en gran medida por la generación de gasolinas de alto octanaje en procesos de

FCC [4,5] por lo que estas reacciones son igualmente relevantes en el proceso industrial de hidrotratamiento.

Por otro lado, las cada vez más exigentes regulaciones ambientales, con el propósito de minimizar la polución atmosférica, han generado un nuevo y creciente interés en los procesos de HDT para fracciones del petróleo [6]. Actualmente, en la Unión europea (UE), los Estados Unidos (EU), así como en la mayoría de países industrializados, los contenidos de azufre para los combustibles líquidos no deben sobrepasar las 50 ppm, mientras se exigirá un máximo de 10-15 ppm, después de 2008 [7]. Por su parte, los compuestos poliaromáticos son precursores de material particulado en los exostos de motores diesel y afectan negativamente el número de cetano, el punto de chispa y el color de los productos [8]. Por esta razón, en los Estados Unidos, las regulaciones actuales limitan el contenido total de aromáticos a 36%, y en la UE los poli-aromáticos no pueden exceder el 11% [9]. Nuevas limitaciones para aromáticos son previstas para los próximos años, disminuyendo hasta 15% y 2% los contenidos de aromáticos totales y poliaromáticos, respectivamente [10]. Para el caso del nitrógeno, la norma internacional EPA permite combustibles con una emisión de NOx máxima de 53 ppm.

No es sorprendente que un extenso conocimiento sobre los procesos de HDT, haya sido adquirido con el desarrollo de los procesos industriales en las últimas décadas. Sin embargo, gran parte de la información disponible sobre reactividades, velocidades de reacción, inhibiciones, etc., proviene de trabajos con cargas livianas, y por tanto más fáciles de desulfurizar, o bien de investigaciones con solventes sintéticos y moléculas modelo, esperando que en algún grado los resultados sean aplicables también a las fracciones más pesadas y al proceso industrial [11]. Por otro lado, sabiendo que la fracción de compuestos contaminantes es de tan solo un 2-4% en promedio y que debe ser removida hasta casi la extinción, resulta relevante considerar cómo el resto de los compuestos de la carga (96-98%) se ven afectados durante el proceso de HDT. Las cargas reales contienen una amplia variedad de materiales que pueden influir en las reacciones simultáneas durante la operación de los procesos de HDT, y en contraste con las discusiones detalladas sobre

mecanismos de HDS de compuestos puros, los detalles de un mecanismo de hidrotratamiento de cargas reales del petróleo permanecen aún desconocidos [12,13]. Muchas investigaciones han sugerido que las características de los compuestos de azufre en el HDT de fracciones del petróleo son diferentes a aquellas de compuestos de azufre individuales [14-16]. Mientras que los efectos inhibitorios del H_2S y compuestos nitrogenados han sido relativamente ampliamente estudiados [17-22], muy pocos trabajos han sido reportados sobre el efecto de familias de aromáticos en las principales reacciones de HDT, y muchos menos sobre el efecto del agua en estas mismas reacciones.

Situación Colombiana

En Colombia, la legislación de 1995 definió un máximo de azufre de 300 wppm en gasolinas y de 500 wppm en el diesel para cumplirse a partir del año 2006, sin embargo, los niveles actuales de azufre en gasolinas y diesel colombianos superan los 1000 y 4500 ppm respectivamente, y solamente se prevé alcanzar estos niveles después del año 2010 [23]. Por tal razón, en el año 2003 se modificó la legislación para aceptar como límites máximos de azufre en diesel, las cantidades de 1200 ppm para Bogotá y de 4500 ppm para el resto del país, así como un máximo de 35% en volumen para su contenido total de aromáticos.

Para las refinerías nacionales es indispensable la eliminación de los contaminantes presentes en las corrientes de refinería ya que estos generan un aumento de costos de mantenimiento por corrosión, envenenamiento de catalizadores de procesos posteriores, así como un incumplimiento de las normas ambientales vigentes. La Empresa Colombiana de Petróleos Ecopetrol S.A contempla en el corto plazo, dentro de los Planes Maestros para Barrancabermeja y Cartagena, la adquisición de varios reactores de hidrotratamiento para corrientes tipo diesel y otras fracciones del petróleo. Conociendo además, que los Gasóleos de Vacío (VGO) constituyen más de la tercera parte del total de crudo que entra a las refinerías y que estas fracciones pesadas hacen parte de la carga a las unidades de FCC, que producen a su vez el 70% de las gasolinas del país, se infiere la necesidad de profundizar en el tratamiento y adecuación de dichas cargas para el proceso, a la vez que se hace evidente

la apropiación del conocimiento de los procesos a adquirir por parte de Ecopetrol y abrir el camino para facilitar el entendimiento y el mejoramiento de estos procesos.

Actualmente, el Complejo Industrial de Barrancabermeja (CIB) posee un esquema de reactores (Unidad Unibón) para el HDT de fondos de vacío desasfaltados (DMO). Esta unidad se encarga de hidrogenar el alimento, a la vez que elimina el azufre y otras impurezas presentes, luego de lo cual, la carga hidrogenada es enviada a las unidades de ruptura catalítica (FCC) para producción de gasolinas y otros productos de mayor valor agregado. Un reto importante para la predicción confiable de rendimientos a gasolinas en el proceso de FCC es el conocimiento, y en lo posible, el control de la distribución de familias de compuestos aromáticos (mono, di, tri, tetra – aromáticos) de las cargas que han sido previamente hidrotratadas, por lo que el proceso de HDT se convierte en clave para comprender las transformaciones de las familias de compuestos aromáticos y su influencia sobre los fenómenos catalíticos de HDS. Del mismo modo, es conocido el efecto nocivo de los compuestos básicos y no básicos de nitrógeno, por lo que su estudio y efecto en la HDS también deben ser tenidos en cuenta.

Antecedentes de la investigación

Situación mundial

Aunque la investigación mundial sobre los procesos catalíticos de hidrotratamiento es más que abundante, la hidrodesulfurización (HDS) se convierte en el proceso de hidrotratamiento que más ha sido estudiado llegando al nivel de la simulación, que aunque restringida, permite analizar el proceso con alguna claridad. En el caso de los compuestos de nitrógeno y aromáticos se han realizado estudios principalmente con compuestos modelo. Sin embargo, en menor número y con menor profundidad [24]. Revisiones completas y recientes sobre los tópicos relacionados con HDS y HDN pueden ser encontrados en Whitehurts et al. (1998) [25], y en Prins (2001) [26]. Investigadores como Froment et al. (1994) [27], Korsten y Hoffman (1996) [28], Cota et al. (2000) [29], Chen y Ring (2001)][30], Abraham y Vasalos (2003) [31], Rodríguez y Ancheyta (2004) [32], entre otros, han trabajado en la simulación de procesos de HDT con compuestos puros y

cargas reales livianas y medias, realizando aportes significativos en el conocimiento del proceso con lo que se facilita el trabajo a los investigadores subsiguientes. Sin embargo, la complejidad de los fenómenos involucrados en los procesos de HDT de fracciones pesadas del petróleo, hace que a pesar de los logros obtenidos en este campo aún se investiguen los mecanismos y las cinéticas del proceso con cargas reales y la obtención de propiedades fisicoquímicas y termodinámicas más confiables de las cargas complejas y reales de las refinerías. Muchos investigadores coinciden en afirmar que los datos disponibles en la literatura no son del todo consistentes [27,33], y además, muchos de los experimentos reportados no están cerca de las condiciones de la práctica industrial. Existen otros problemas adicionales que deben ser resueltos como los efectos cuantitativos de inhibidores, efectos de transferencia de masa, la caracterización efectiva de las cargas y productos, así como cuantificación de la desactivación del catalizador. Así mismo, es conocido que la conversión en el hidroprocesamiento de cargas del petróleo está frecuentemente limitada por el equilibrio de la hidrodesaromatización (HDA), y restringido por la inhibición de los productos de hidrodesulfurización (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrocraqueo (HCK) [5,34,35]. Estas y otras limitaciones representan importantes oportunidades de investigación en el área del hidrotratamiento de gasóleos de vació y otras fracciones pesadas del petróleo

Con base en una revisión de la literatura abierta, se ha definido una serie premisas de consenso científico generalizado para el proceso de HDT:

1. Es necesario eliminar azufre, nitrógeno y aromáticos de las fracciones del petróleo, por razones técnicas y ambientales [6,23,36-39]
2. Los procesos de HDT se realizan preferiblemente en reactores tipo lecho goteante (*Trickle Bed Reactor* - TBR) porque presentan ventajas comparativas con respecto a otros reactores de lecho catalítico [33,40-42]
3. El catalizador más efectivo hasta el momento para la HDS es una combinación estequiométrica de níquel o cobalto con molibdeno o tungsteno que existen como sulfuros, unidos a la superficie de un soporte sólido, generalmente alúmina [43-45]

4. Es bien conocido el efecto de los parámetros de operación más importantes (temperatura-T, presión-P, velocidad espacial-LHSV, relación hidrógeno/carga-H_2/Oil) sobre el proceso de HDS [45-48]
5. La química de la HDS en los VGO es esencialmente la química de los dibenzotiofenos (DBT), que a su vez constituyen la familia más representativa de los sulfurados y cuyo mecanismo de reacción se divide en dos rutas, una para hidrogenólisis directa (DDS) y otra para hidrogenación del anillo aromático (HYD) y posterior hidrogenólisis del azufre [49-53]
6. Los compuestos azufrados más difíciles de remover son los dibenzotiofenos (DBT) y los DBT alquil-sustituidos, principalmente en las posiciones 4 y 6 [51, 54-57].
7. Existe inhibición por parte del H_2S (producto de reacciones de HDS), así como de diferentes compuestos nitrogenados, sin embargo existe confusión y contradicción en el grado de inhibición presentado por diferentes científicos [58-61].
8. Existe inhibición de algunos compuestos aromáticos pero con alguna confusión y contradicción en el grado [12,62,63].
9. Durante el HDT se producen reacciones de hidrogenación de familias de aromáticos, y es muy relevante conocer la distribución de familias de aromáticos de las cargas a FCC (salida de reactores de HDT) porque influyen en buena medida en los rendimientos hacia productos deseados en el proceso de craqueo catalítico [17,63-68].
10. Entre más pesada sea la carga, existen compuestos indeseables más refractarios y la analítica es menos precisa [69-72]
11. La mayoría de los modelos publicados en la literatura no representan suficientemente bien los procesos industriales de HDT [27,32,33,73].

De igual modo, se ha definido una lista con algunos de los desafíos encontrados en el proceso de revisión de literatura del proceso de HDT

1. Obtener catalizadores, procesos, y equipos más eficientes y económicos para HDT profunda.
2. Definir y cuantificar el efecto de los parámetros de operación sobre las reacciones simultáneas de HDS, HDA y la HDN, principalmente.

3. Explicar las razones para la baja reactividad del 4 metil dibenzotiofeno (4MDBT) y del 4,6 dimetil dibenzotiofeno (4,6 DMDBT)
4. Definir y cuantificar los efectos inhibitorios sobre la HDS, por parte de compuestos nitrogenados básicos y no básicos, así como por compuestos de familias de aromáticos (mono, di, tri y poli -aromáticos)
5. Definir y cuantificar las transformaciones de las familias de aromáticos (MA/DA/PA) durante el proceso HDT
6. Comprender mejor los procesos de HDT para fracciones pesadas del petróleo, mejorando los procedimientos analíticos y la interpretación de los datos obtenidos para cargas pesadas como los gasóleos y fondos de vacío
7. Obtener expresiones cinéticas más precisas y refinadas para las reacciones de HDT de cargas reales.
8. Obtener un modelo matemático más completo y preciso para simular más eficientemente el proceso completo de HDT que incluya la mayor cantidad de reacciones posibles.
9. Obtener correlaciones de propiedades físico-químicas más precisas para cargas pesadas y optimas condiciones industriales de operación.

Situación Colombiana

En Colombia, la investigación se ha centrado básicamente en la actividad y selectividad de diferentes catalizadores de hidrotratamiento, donde se han conseguido algunos avances significativos [74-78]. Así mismo, el Instituto Colombiano del Petróleo ha realizado algunas investigaciones relativas a los procesos de hidrotratamiento [70,79,80] y desarrollado pruebas en laboratorio para examinar tecnologías emergentes de desulfurización, que por ahora sirven como etapas preliminares pero que permitirán avanzar a niveles más profundos de investigación. A pesar de su gran importancia para las refinerías nacionales, el campo de análisis de cargas complejas ha sido apenas explorado, lo que abre un amplio panorama para la investigación en este campo.

Objetivos de la investigación

Objetivo General

Estudiar, modelar y simular los procesos simultáneos de hidrodesulfurización (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), e hidrodesaromatización (HDA) durante el hidrotratamiento de gasóleos y fondos de vacío, con el propósito de contribuir al entendimiento de los procesos de transformación e inhibiciones de las cargas reales pesadas, y a la vez poder simular con mayor exactitud los reactores industriales de hidrotratamiento

Con base en lo anterior, los objetivos específicos definidos para esta investigación fueron los siguientes:

- Seleccionar fracciones de vacío y compuestos puros representativos que contengan moléculas de nitrógeno, azufre y familias de aromáticos, con el propósito de estudiar las transformaciones de los aromáticos y los efectos inhibitorios aislados y combinados en fracciones pesadas del petróleo.
- Diseñar y desarrollar la experimentación a nivel de plantas piloto para determinar tendencias y efectos de las condiciones de proceso y composición de la carga sobre los cambios en los contenidos de azufre, nitrógeno básico, nitrógenos no-básico y aromáticos por familia en fracciones de vacío.
- Diseñar y desarrollar la experimentación a nivel de plantas piloto para determinar los efectos inhibitorios de moléculas nitrogenadas y de familias de aromáticos sobre la HDS de gasóleos de vacío.
- Diseñar y desarrollar la experimentación a nivel de Plantas Piloto para determinar el efecto del agua sobre las reacciones de HDS, HDN y HDA en gasóleos y fondos de vacío.
- Desarrollar un modelo matemático de los reactores industriales de hidrotratamiento tipo "Trickle Bed Reactor" (TBR) ajustado a fracciones pesadas del petróleo y realizar su simulación para poder validar el modelo con datos experimentales de planta piloto, y poder modelar el proceso a diferentes condiciones operativas y a diferentes tipos y calidades de carga.

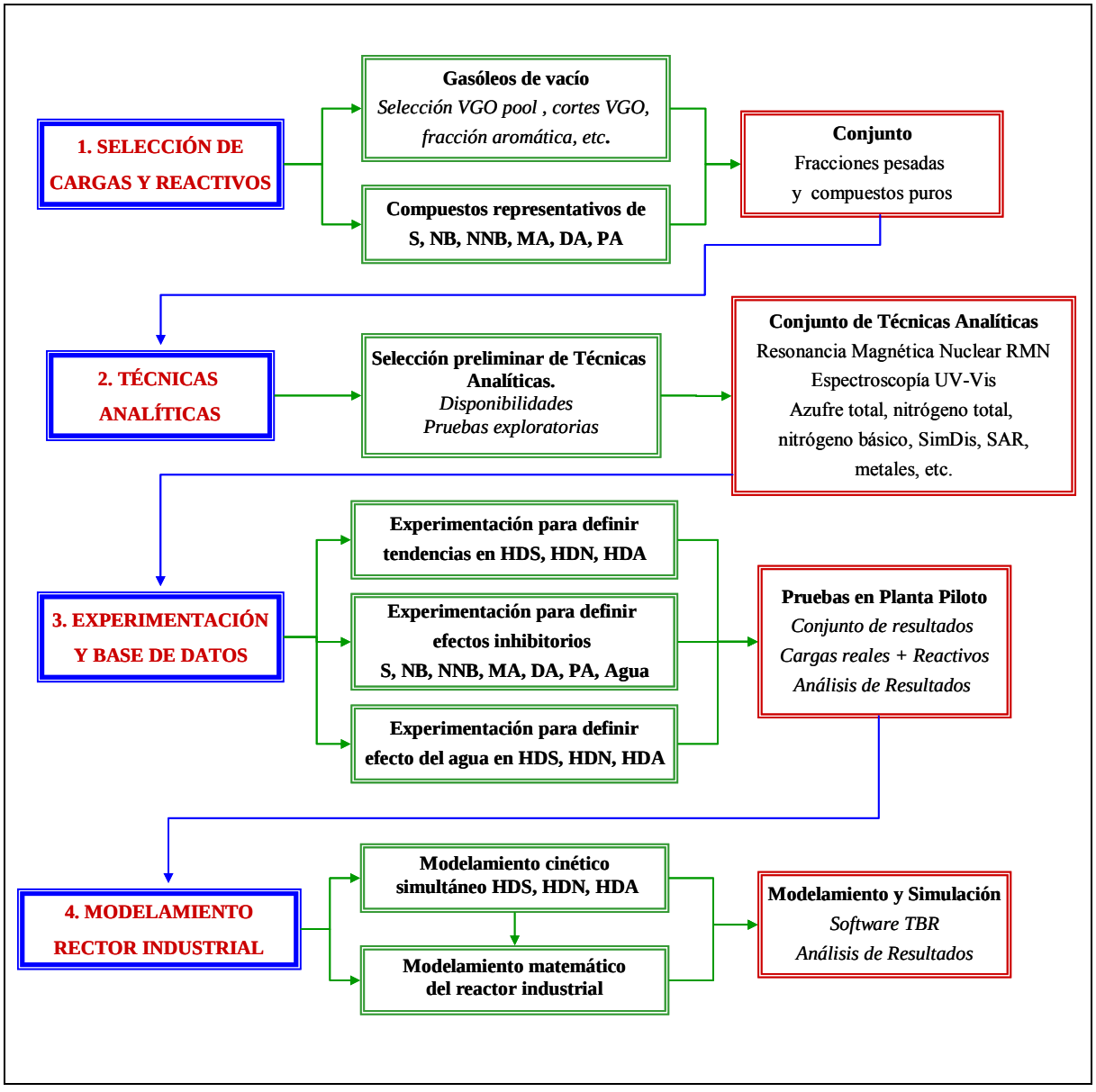
Metodología de la investigación y presentación de la tesis

Una vez establecido el estado del arte actual, y definidos los tópicos relevantes para poder avanzar en el conocimiento de las reacciones simultáneas de HDS, HDN y HDA, fue definida una metodología de trabajo, que es presentada esquemáticamente en la Figura 0.1.

Se ha propuesto una investigación con el propósito de mejorar el entendimiento en la naturaleza de las redes de reacción competitivas de HDS, HDN y HDA empleando gasóleos de vacío (VGO) y fondos de vacío desasfaltados (DMO) como representantes de las fracciones pesadas del petróleo, mediante una experimentación apropiada en planta piloto, la aplicación de modernas y avanzadas técnicas analíticas para fracciones pesadas del petróleo (Resonancia Magnética Nuclear-RMN, espectroscopía ultra violeta visible-UV/Vis, ASTM para azufre, nitrógeno, carbón conradson, SimDis, etc.), y de la simulación de los reactores tipo "Trickle Bed" (TBR) empleados en hidrotratamiento. Del mismo modo, se propone la utilización de moléculas sonda de azufre, nitrógeno, aromáticos, agua, y de cortes donde se concentren familias de moléculas aromáticas para profundizar en las posibles inhibiciones y su cuantificación dentro de las cargas reales, además del empleo de técnicas estadísticas especializadas para la concepción y evaluación de los experimentos requeridos.

Para alcanzar los objetivos propuestos, la investigación ha contado con el apoyo del Instituto Colombiano del Petróleo, *Ecopetrol-ICP*, mediante la disposición de la planta piloto de HDT adecuada para realizar las pruebas pertinentes, y la disponibilidad de equipos y de técnicas de caracterización de catalizadores y de análisis de cargas y productos del HDT (análisis fisicoquímicos estandarizados, resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases (GC-MS), etc. La investigación ha sido legalizada dentro del convenio UIS-ICP, por medio del OTROSI No. 3 de Agosto de 2004. De igual modo, contó con el apoyo del Laboratório de otimização, projeto, desenho e controle avançado de processos-LOPCA, y la asesoría y servicios del Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear-Spinlab de la Universidade Estadual de Campinas, en Brasil.

Figura 0.1 Metodología general del trabajo de investigación



De esta manera, se pretende obtener un avance significativo en las investigaciones experimentales y teóricas sobre los procesos catalíticos simultáneos de HDS, HDN, y HDA así como sus posibles inhibiciones, que permita el fortalecimiento en las áreas de reacciones catalíticas y de modelamiento y simulación de procesos químicos.

Con base en la metodología establecida, la tesis se ha dividido en seis capítulos principales: En el capítulo I se revisa el estado del arte actual en cuanto a los tópicos más relevantes que atañen a las reacciones de HDS, HDN y HDA, (proceso industrial, legislación ambiental, trickle bed reactor (TBR), variables de operación, catalizadores, reactividades, cinéticas de reacción, inhibiciones, modelamiento y simulación, etc.). El capítulo II cubre la selección de gasóleos de vacío y otras fracciones pesadas del petróleo, compuestos puros de azufre, nitrógeno básico, nitrógeno no-básico, monoaromáticos, diaromáticos, triaromáticos, poliaromáticos, y concentraciones de aromáticos de cargas reales, así como una breve descripción de la planta piloto de HDT y de las técnicas analíticas empleadas para el desarrollo de la tesis. Del capitulo III al capitulo VI, la investigación se presenta bajo la forma de artículos científicos, es decir, cada capítulo consta de un resumen, una breve introducción, una metodología y parte experimental, una sección de resultados y discusión, y finalmente una sección de conclusiones y referencias. En el capítulo III se estudian las tendencias y comportamientos simultáneos de los compuestos de azufre, nitrógeno y aromáticos por familia, con base en las características de la carga y condiciones de proceso, empleando diferentes cortes de una misma fracción de vacío. Los posibles efectos inhibitorios y/o promotores de los diferentes compuestos puros seleccionados (azufrados, nitrogenados, aromáticos, y agua) mezclados en las cargas reales y a condiciones operacionales cercanas a las industriales, son estudiados en el capítulo IV. Los efectos de la concentración de agua emulsionada sobre las principales propiedades fisicoquímicas en una fracción pesada del petróleo luego del hidrotratamiento son investigados en el capítulo V. Finalmente, en el capítulo VI se presenta el modelamiento matemático del reactor industrial de hidrotratamiento teniendo en cuenta las tres reacciones escogidas (HDS, HDN y HDA), y con base en técnicas de diseño secuencial de experimentos para discriminar modelos cinéticos en HDS y estimar sus parámetros, y con base en datos de literatura adaptados a

fracciones pesadas del petróleo. Finalmente una serie de conclusiones y recomendaciones para trabajos siguientes son presentadas.

Novedad científica del trabajo de investigación

- La investigación contempló las tres reacciones simultáneas más importantes del hidrotratamiento de fracciones reales y pesadas del petróleo (HDS, HDN, HDA) con el propósito de contribuir al entendimiento de los procesos de transformación e inhibiciones de las cargas reales pesadas, cuando la mayoría de investigaciones se han concentrado en el estudio de las reacciones aisladas.
- Propuso y aplicó una nueva metodología para el estudio de las reacciones de HDT en cargas reales y pesadas, empleando compuestos puros de moléculas sulfuradas, nitrogenadas y aromáticas dentro de distintas cargas reales, que luego fueron hidrotratadas a condiciones similares a las utilizadas en las plantas industriales (altas presiones y temperaturas) cuando la mayoría de investigaciones reportan resultados a moderadas presiones, temperaturas, y con cargas livianas o solventes sintéticos.
- Estudió los efectos de la adición de agua emulsionada sobre las principales reacciones simultáneas de hidrotratamiento en cargas industriales, encontrando efectos favorables para importantes propiedades fisicoquímicas de las mismas, cuando el agua es en general vedada para las operaciones de refinería, y en la literatura no se reportan estudios de estos efectos.
- Aportó al conocimiento científico en cuanto a la precisión y cuantificación de los efectos de la adición simultánea de moléculas de azufre, nitrógeno básico, nitrógeno no-básico, mono, di, tri y poli aromáticos, durante el HDT de fracciones pesadas del petróleo.
- Desarrolló un modelo matemático del reactor industrial de HDT tipo Trickle Bed Reactor que incluyó las reacciones simultáneas de HDS, HDN y HDA adaptado para fracciones pesadas del petróleo, con base en resultados obtenidos en planta piloto.

Importancia práctica del trabajo de investigación

- Recomendaciones sobre la adición de agua a las corrientes de carga que entran a los reactores industriales que pueden dar valiosos efectos técnico-económicos con su aplicación en la planta industrial.
- Nuevos esquemas industriales de HDT, incluyendo separación por fracciones antes de HDT
- Una herramienta computacional que permitirá el diseño, monitoreo, optimización de los procesos catalíticos de HDT de cargas pesadas reales.
- Condiciones óptimas de operación para procesos industriales de HDT.

Publicaciones

Algunos resultados de la investigación se han sido publicados en:

- Jiménez F., Kafarov V., Nuñez M. "Modeling of industrial reactor for hydrotreatment of vacuum gas oils. Simultaneous hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydrodearomatization reactions". *Chemical Engineering Journal* 134 (2007) 200-208.

- Jiménez F., Ojeda K., Sanchez E., Kafarov V., Maciel-Filho R. "Modeling of trickle bed reactor for hydrotreating of vacuum gas oils: effect of kinetic type on reactor modeling ". Memorias del European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE 17, en: *Computer Aided Chemical Engineering 24 (2007) 515-520.*

- Jiménez F., Kafarov V., Nuñez M. "Computer-aided modeling for hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydrodearomatization simultaneous reactions in a hydrotreating industrial process". Memorias del European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE 16, en: *Computer Aided Chemical Engineering 21A (2006) 545-550.*

- Jiménez F., Kafarov V., Nuñez M. "Computer-aided forecast of catalytic activity in a hydrotreating industrial process using artificial neural network, fuzzy logic and statistics tools". Memorias del European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE 16, en: *Computer Aided Chemical Engineering 21A (2006) 651-657*

- Jiménez F., Kafarov V., Nuñez M. "Study and modeling of simultaneous hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydrodearomatization on vacuum gas oil hydrotreatment" Memorias del European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE 15, en: *Computer Aided Chemical Engineering 20A (2005) 619-625*

- F. Jiménez, V. Kafarov, M. Nuñez. "Hidrogenación simultánea de compuestos azufrados, nitrogenados y aromáticos en gasóleos de vacío sobre catalizadores de Ni-Mo/γAl_2O_3". Memorias del *XX Simpósio Ibero-Americano de Catálise, XIX SICAT, 17-22 de setembro de 2006. Gramado, Rio Grande do Sul, Brasil.*

- F. Jiménez, V. Kafarov, M. Nuñez. "Modelo semi-físico asistido por computador para las reacciones simultáneas de hidrodesulfurización, hidrodesnitrogenación e hidrodesaromatización de gasóleos de vacío" Memorias del *XVI Congresso Brasileiro de ENGENHARÍA QUÍMICA – COBEQ*, 24-27 Setembro de 2006, Santos, São Paulo, Brasil. Pp. 2405-2412

- F. Jiménez, V. Kafarov, M. Nuñez. "Study and modeling of hydrodesulphurization, hydrodenitrogenation and hydrodearomatization simultaneous reactions on vacuum gas oil in hydrotreatment multiphasic reactors" Memorias del *5th International Symposium on Catalysis in Multhiphase Reactors*, CAMURE-5. Portoroz, Slovenia, Jun15-18 de 2005. Pp 207-210.

- K. Ojeda, E. Sánchez, V. Kafarov, F. Jiménez. "Diseño secuencial de experimentos aplicado al proceso de hidrodesulfurización de fracciones pesadas de petróleo". Memorias del *XXIII Congreso Colombiano de Ingeniería Química.* Manizales, Colombia, Agosto 24-26 de 2005. Pp 444-464.

- F. Jiménez, V. Kafarov, M. Nuñez., R. M. Filho. "Simultaneous hydrogenation of sulfur, nitrogen and aromatic compounds in a heavy petroleum fraction over NiMo/γAl_2O_3 catalysts" En revisión para enviar a revista *Fuel and Energy*, 2007.

- F. Jiménez, V. Kafarov, M. Nuñez, R. M. Filho. "Inhibition and promotion effects of sulfur, nitrogen, aromatics compounds and water during the hydrotreating of heavy petroleum fractions" En revisión para enviar a revista *Fuel and Energy*, 2007

1. ESTADO DEL ARTE EN PROCESOS DE HIDRODESULFURIZACIÓN (HDS), HIDRODESNITROGENACIÓN (HDN) E HIDRODESAROMATIZACIÓN EN FRACCIONES DEL PETRÓLEO

1.1 Introducción

La investigación en el mejoramiento de combustibles líquidos de transportación, es hoy en día un importante tema de estudio y de discusión a nivel mundial, principalmente en áreas como catálisis ambiental, diseño de reactores multifásicos, cinética de reacciones catalíticas, hidrodinámica, modelamiento, simulación, etc. El hidrotratamiento catalítico (HDT) es uno de los más importantes procesos efectuados en la industria de refinación del petróleo, donde con base en la cantidad de catalizador vendido por año, se ubica primero justo antes de los catalizadores de craqueo catalítico [26,81,82]. El principal propósito del HDT es remover contaminantes tales como azufre, nitrógeno, metales, oxígeno, etc., por razones técnicas y ambientales [6,38,39,83,84]. Un mejor entendimiento sobre HDT ha sido adquirido en las últimas décadas a través del desarrollo de los procesos, sin embargo, la mayoría de la información disponible en la literatura ha sido obtenida a partir de investigaciones con fracciones livianas, o usando solventes sintéticos y moléculas modelo [11,71], extrapolando los resultados obtenidos a cargas más pesadas, lo que hace que efectuar una aplicación directa de estos resultados a los procesos industriales, permanezca aún como un desafío.

Bajo un esquema típico de refinación, el petróleo es inicialmente separado en diferentes fracciones por destilación atmosférica, la cual finaliza alrededor de los 360 °C. El residuo atmosférico es frecuentemente separado luego por una destilación al vacío, dividiendo los productos en gasóleos de vacío (VGO) y en fondos de vacío, principalmente. Dentro del VGO, las estructuras que contienen los heteroátomos están distribuidas en todo el rango de ebullición, pero en general, incrementan en concentración con el mayor punto de ebullición de las fracciones [85]. Un VGO destila entre 370 y 540 ºC aproximadamente, y típicamente está compuesto por 55-65% de saturados, 33-41% de aromáticos y 2-4% de contaminantes,

que son los que disminuyen la calidad del producto y determinan su procesamiento. La caracterización apropiada de las fracciones del petróleo resulta indispensable para todas las operaciones de producción y de refinación de tales fracciones. Sin embargo, a medida que una fracción es más pesada, más compleja es su naturaleza, más refractarios los compuestos y por tanto, menos exacta la composición química. Por su parte, cargas pesadas como los gasóleos de vacío son más susceptibles de aplicar eficientemente la mayoría de técnicas analíticas del petróleo para el seguimiento de transformaciones fisicoquímicas durante su hidrotratamiento.

Tres de las principales reacciones del HDT han sido seleccionadas en esta investigación. Un seguimiento al estado del arte de las reacciones de hidrodesulfurización (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), e hidrodesaromatización (HDA), en temas relacionados con cinéticas, reactividades, efectos de variables de operación, técnicas analíticas, inhibiciones, así como con los tópicos relativos al modelamiento de reactores para HDT, y en términos del estado actual de conocimiento y madurez de estos temas, es presentado en la Figura 1.1. Es observado como los temas que han recibido mayor atención por parte de los investigadores han sido las cinéticas de reacción, el efecto de las variables de operación, las reactividades, y el estudio de los aspectos concernientes al reactor de HDT denominado *Trickle Bed Reactor* (TBR). Sin embargo, es notado como la HDS supera en la madurez del conocimiento a las otras dos reacciones, y como las inhibiciones son el tópico que hasta ahora ha recibido menor atención. Las extensas investigaciones acerca del mejoramiento de los catalizadores de HDT no han sido tenidas en cuenta en esta revisión, por cuanto este tema está por fuera del alcance de la presente tesis.

Una breve descripción teórica y algunas revisiones sobre los aspectos fundamentales de los procesos de HDS, HDN y HDA son presentadas a continuación. Revisiones específicas del estado del arte, para los principales temas de interés en esta tesis, son presentadas en cada capítulo.

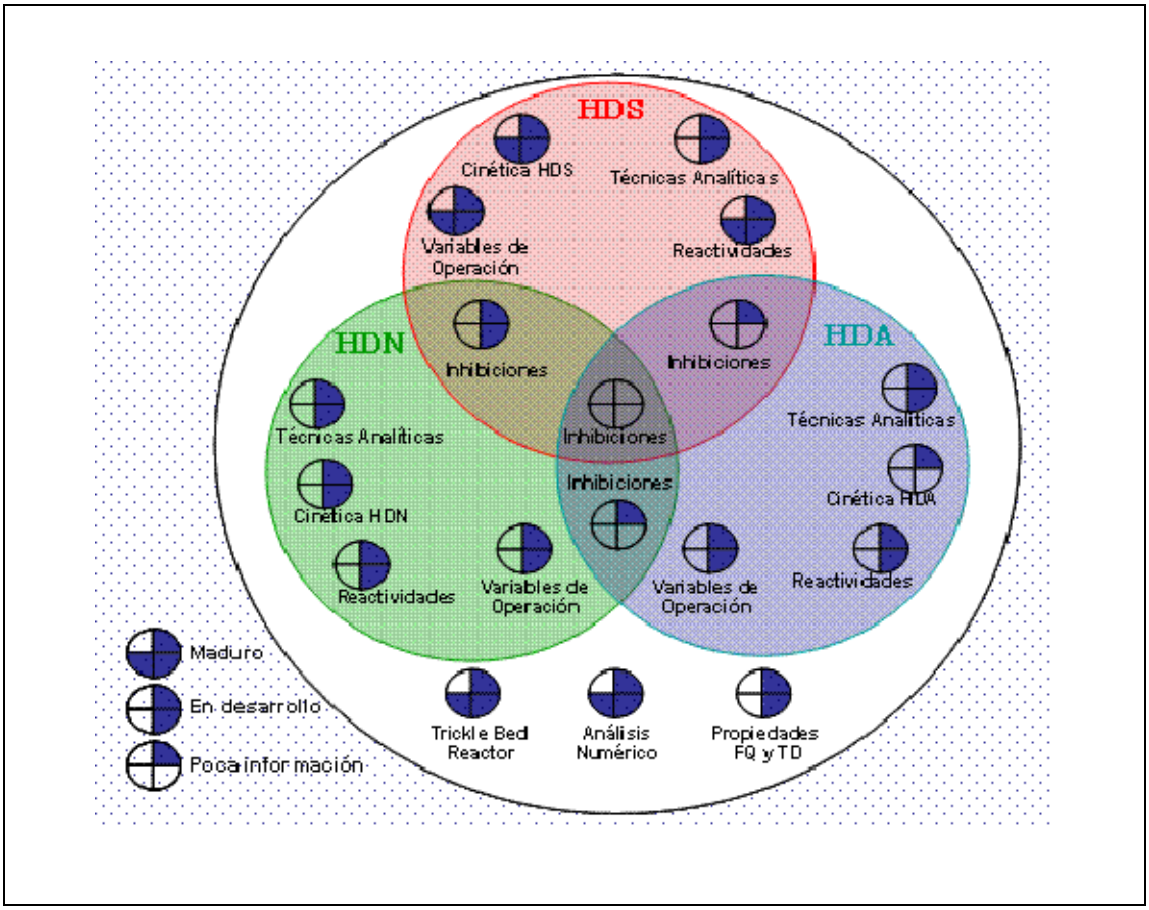


Figura 1.1. Estado del arte actual en procesos de HDS, HDN y HDA de fracciones del petróleo.

1.2 Hidrotratamiento catalítico

Hidrotratamiento catalítico (HDT) es un proceso de hidrogenación usado para remover alrededor del 90% de contaminantes tales como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales, de las fracciones líquidas del petróleo, que de no ser removidos, viajarán a través de las unidades de procesamiento en las refinerías, causando detrimentos en equipos, catalizadores, y en la calidad de los productos terminados [3]. Típicamente HDT es realizado antes de procesos tales como reformado catalítico, de tal forma que el catalizador no sea contaminado por cargas no tratadas, o antes de procesos como craqueo catalítico fluidizado (FCC), con el propósito de reducir contaminantes y mejorar los rendimientos de los productos, pues también es conocido que durante el HDT se convierten olefinas y aromáticos en compuestos saturados.

Originalmente, los procesos de hidrotratamiento de las fracciones del petróleo fueron estimulados por la producción y disponibilidad de hidrógeno en las unidades de reformado catalítico de las refinerías, sin embargo, fue a partir de la II Guerra Mundial que la reducción de los compuestos de azufre y de otros compuestos indeseables en los combustibles líquidos empezó a transformarse en una prioridad para las refinerías de petróleo y motivo de investigaciones a todo nivel [86].

El proceso generalizado de hidrotratamiento involucra la eliminación de compuestos indeseables por medio de la reacción de estos compuestos con hidrógeno a altas presiones y temperaturas y en presencia de un catalizador de hidrogenación, que suele ser CoMo soportado sobre γAl_2O_3 o también de NiMo/γAl_2O_3, para producir hidrocarburos saturados, H_2S, NH_3, y metales libres, principalmente. El mecanismo de reacción general puede ser resumido en la Ecuación 1.1. Dentro de los compuestos indeseables de las fracciones del petróleo se encuentran los sulfurados, que se presentan en forma de mercaptanos, tioles, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos, y sus alquil derivados, mientras que los compuestos nitrogenados se pueden clasificar en básicos y no básicos, y se presentan como piridinas y alquil-piridinas, quinolinas, alquilquinolinas, benzoquinolinas, acridinas, indoles y carbazoles, principalmente.

$$\text{Fracción del petróleo} \xrightarrow[Calor, \text{Pr}esión]{catalizador, H_2} \text{Hidrocarburos saturados} + H_2S + NH_3 + H_2O \qquad (1.1)$$

El hidrotratamiento de las fracciones medias y pesadas del petróleo es aún un tópico de interés, y su desarrollo se sustenta en razones técnicas y ambientales, entre las que se encuentran:

- La desactivación y envenenamiento de los catalizadores de las unidades de reformado catalítico y de hidrocraqueo cuando existe azufre en las cargas alimentadas
- La corrosión presentada en los equipos de refinación por presencia de compuestos de azufre

- La pérdida de calidad en el olor de los productos combustibles
- El envenenamiento rápido de los convertidores catalíticos de los automóviles.
- La liberación en las refinerías a través de los gases de combustión y en forma de dióxido de azufre de una parte del azufre que ingresa en las cargas
- El cumplimiento de los actuales estándares de control de calidad del aire exigen retirar más del 95% del azufre de los combustibles líquidos.
- La influencia de las moléculas de nitrógeno (N_2) sobre la formación de coque, el efecto inhibitorio que tiene sobre las reacciones propias del hidrotratamiento (HDT), y las emisiones de NOx durante la combustión de los hidrocarburos.

Muchas refinerías en el mundo deben procesar cargas cada vez más pesadas y por tanto con altos niveles de contaminantes, por lo que unido al cumplimiento de las exigentes normas ambientales para los combustibles líquidos, han tenido que planear y hacer mejoras en los reactores y procesos de hidrotratamiento e introducir catalizadores más activos y selectivos.

El hidrotratamiento específico para la remoción de azufre es llamado hidrodesulfurización (HDS), para la remoción de nitrógeno, hidrodesnitrogenación (HDN), y para la hidrogenación de aromáticos, hidrodesaromatización (HDA). Otros procesos que pueden coexistir son remoción de oxígeno (HDO), de metales (HDM), hidrogenación de olefinas (HO), o craqueo de compuestos (HCK). La tecnología de HDT es una de las más comúnmente usadas en los procesos de refinería, mientras que las cargas empleadas varían desde naftas hasta residuos de vacío, obteniendo productos, que en la mayoría de aplicaciones son usados como combustibles limpios ambientalmente aceptables. La tecnología de HDT tiene una larga historia de aplicación comercial desde 1950, con más de 500 licenciamientos en todo el mundo, y actualmente, como consecuencia de los requerimientos para producir combustibles más limpios, se ha desarrollado una nueva dinámica de mercado para construir nuevas unidades de HDT o mejorar las existentes [87].

Una clasificación de las principales reacciones requeridas durante el proceso de HDT de diferentes fracciones del petróleo es presentada en la Tabla 1.1[88]

Tabla 1.1 Reacciones principales requeridas durante el HDT de distintas fracciones del petróleo

MUY IMPORTANTE	IMPORTANTE	GANANCIA ADICIONAL SECUNDARIA

Carga	Objetivo	HDS	HDN	HDA-mA	HDA-pA	HCK	HDM
Nafta de destilación atmosférica	Pre-tratamiento de carga para reformado catalítico						
Queroseno de aviación	Especificaciones de corrosividad y estabilidad						
Gasóleo liviano de destilación atmosférica	Especificaciones de azufre, número de cetano, estabilidad, etc.						
Gasóleo liviano de destilación al vacío	Especificaciones de azufre, número de cetano, estabilidad, etc.						
Gasóleo pesado de destilación atmosférica	Especificaciones de azufre, número de cetano, estabilidad, etc.						
Gasóleo pesado de destilación al vacío	Pre-tratamiento de carga para FCC						
Lubricantes	Especificaciones de azufre, color, estabilidad, etc.						
Parafina sólida	Especificaciones de aromáticos para fines farmacéuticos/alimenticios						

HDS: hidrodesulfurización, HDN: hidrodesnitrogenación, HDA-mA: hidrogenación de monoaromáticos, HDA-pA: hidrogenación de polirromáticos, HCK: hidrocraqueo, HDM: hidrodesmetalización.

1.3 Legislación ambiental

Estados Unidos (EU), la Unión europea (UE), y otros países desarrollados han disminuido los niveles de contaminantes en los combustibles de transportación durante los últimos 30 años, y la tendencia continúa a disminuir, como puede ser observado en la Figura 1.2 donde se muestra la tendencia para los niveles de azufre en combustibles diesel para los Estados Unidos en los últimos años.

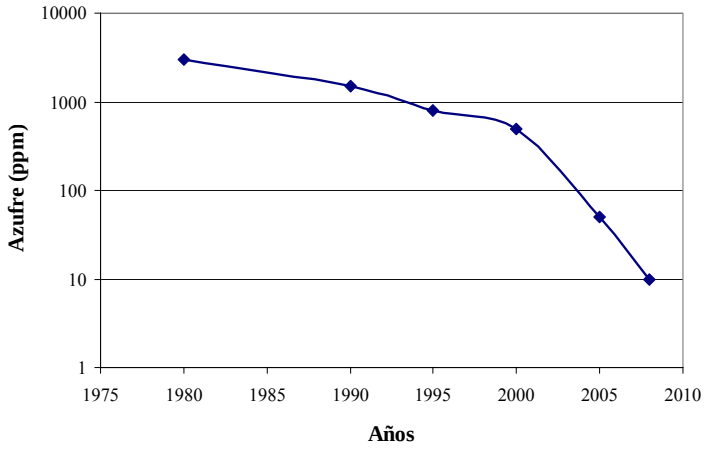


Figura 1.2. Especificaciones para contenido de azufre en combustibles diesel en Estados Unidos

En la década de los 90´s, proyectos conjuntos de investigación entre Estados Unidos (EEUU) y la Unión Europea (UE) llegaron a la conclusión de que el mejoramiento ambiental y de calidad en los combustibles líquidos de transportación debería incluir la reducción de olefinas, aromáticos, azufre, nitrógeno y en la presión de vapor Reid (RVP) [89]. En 1998 las directivas europeas limitaron el azufre en gasolinas y diesel a 150 y 350 ppm respectivamente. En el 2005 los límites fueron reducidos a 50 ppm, mientras se exigirá un máximo de 10 ppm para el 2008. Tendencias similares fueron observadas en los EU y otros países industrializados, donde los límites para el azufre en diesel para 1994 fueron de 50 ppm, mientras que en el año 2000 la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los EU propuso límites de 15 ppm para después del año 2006 [7].

Por su parte, los compuestos poliaromáticos son precursores de particulados en los exostos de motores diesel y afectan negativamente el número de cetano, el punto de humo, y el color de los productos [8]. Por esta razón, en los Estados Unidos, las regulaciones actuales limitan el contenido total de aromáticos a 36%, y en la UE los poli-aromáticos no pueden exceder el 11% [9]. Nuevas limitaciones para aromáticos son previstas para los próximos años [10].

1.4 Proceso Industrial

La mayoría de las reacciones de hidrotratamiento (HDT) son llevadas a cabo a altas presiones (10-200 atm.) y temperaturas entre 320 y 440 °C, en reactores tipo lecho goteante o "*trickle bed*" (TBR), en donde los hidrocarburos líquidos y el hidrógeno gaseoso son pasados en co-corriente desde el tope hasta el fondo del reactor, a través de un lecho fijo de catalizador sólido. Dependiendo de la capacidad de la planta, el reactor puede variar desde 1 hasta 6 m de diámetro. Las reacciones de HDT son generalmente exotérmicas. El reactor puede contener varios lechos de catalizador separados por zonas de enfriamiento, dentro de las cuales existen platos de distribución con el propósito de suministrar una distribución uniforme del líquido en la siguiente etapa de lecho catalítico. Un reactor de HDT generalmente tiene dos lechos, donde la longitud de cada lecho puede alcanzar los 12 m. Los catalizadores son generalmente de forma cilíndrica o polilobulares extrudados, con un diámetro de partícula entre 1 y 2 mm.

En los procesos de HDT, el transporte de las moléculas desde la fase gaseosa hasta la superficie activa del catalizador, enfrenta resistencias desde el "bulk gas" hasta la interfase gas-liquido, desde la interfase gas-liquido hasta el "bulk liquid", desde el "bulk liquid" a la superficie externa del catalizador y finalmente resistencias difusionales dentro de los poros del pellet catalítico. La eficiencia de contacto del líquido alrededor de la partícula de catalizador también juega un papel importante en la velocidad de reacción global. Además, la dispersión axial del líquido puede estar presente en algunos casos y puede reducir la velocidad de reacción global. Un humedecimiento casi completo es alcanzado en reactores comerciales tipo *trickle bed*, debido a las altas velocidades de flujo líquido y a la presencia de distribuidores y redistribuidores de líquido dentro de estos reactores. El flujo de liquido en estos reactores es cercano al flujo tapón (plug flow) debido al alto flujo de líquido y a la elevada relación de altura de lecho catalítico a diámetro de partícula del catalizador [90].

1.4.1 Etapas del Proceso

El proceso más comercial de HDT comprende tres secciones [47]:

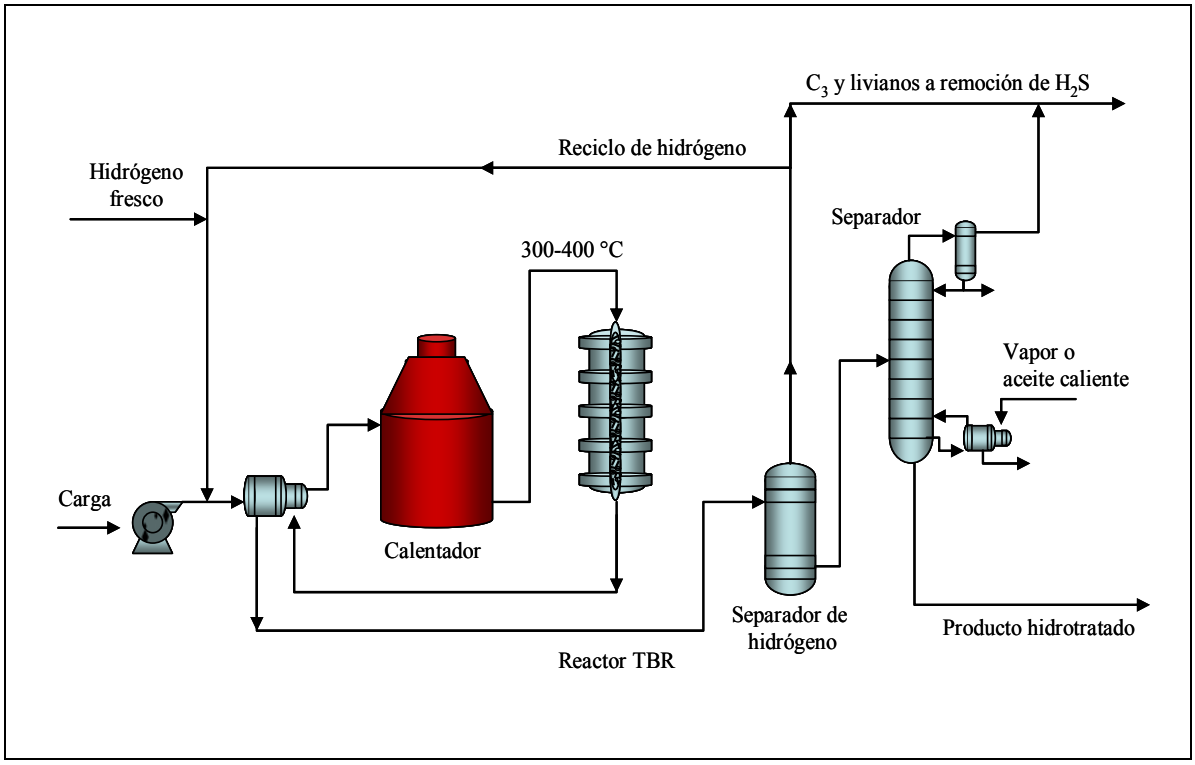


Figura 1.3 Etapas del proceso comercial de HDT

Sección de Reacción: La carga de hidrocarburo se mezcla con una corriente gaseosa rica en hidrógeno pasando a una etapa de precalentamiento y posteriormente a un calentador donde alcanza la temperatura de operación, temperatura con la que entra al reactor de lecho fijo.

Sección de Separación: El efluente del reactor intercambia calor con la carga de hidrocarburo, en la etapa de precalentamiento, para pasar luego a un separador de alta presión donde se obtiene una corriente líquida y una gaseosa. Esta última es rica en hidrógeno por lo que se recircula para mezclarse con la carga de hidrocarburo. La carga líquida pasa a un separador de baja presión para eliminarle los hidrocarburos ligeros, el ácido sulfhídrico, y otros subproductos de las reacciones.

Sección de estabilización: Se elimina el remanente de ácido sulfhídrico que aún lleve la corriente líquida, además de ajustar esta corriente por destilación. Los productos del

proceso son enviados a procesos secundarios o a tanques de almacenamiento de productos terminados, dependiendo de la fracción tratada.

En la Figura 1.3, se observa un diagrama de flujo de una planta de HDT típica, donde se pueden distinguir las principales etapas del proceso.

1.4.2 Reactor Trickle Bed (TBR)

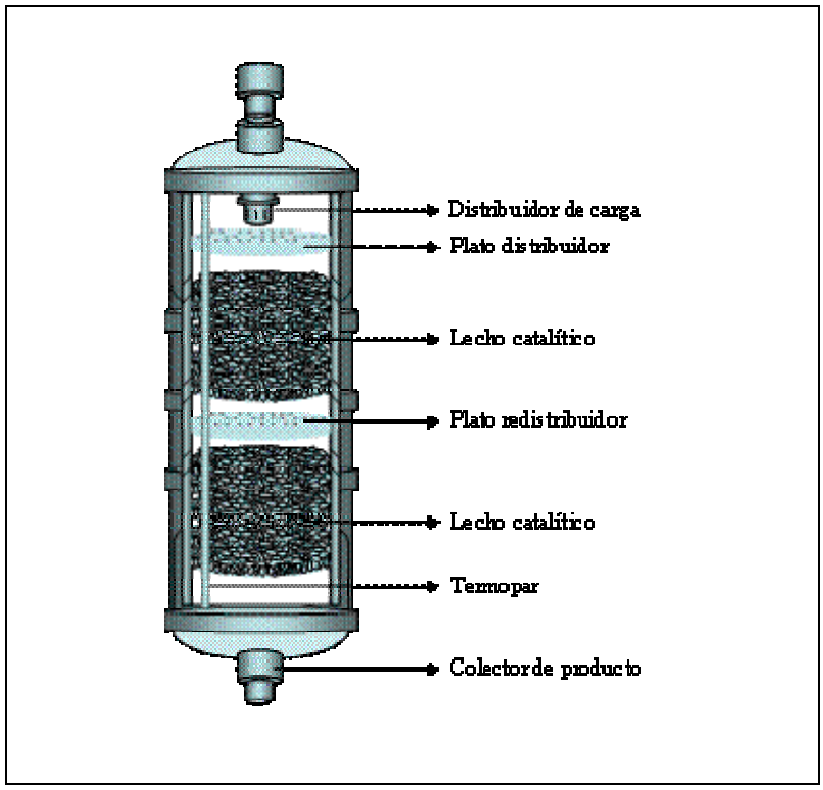


Figura 1.4 Esquema de reactor industrial: "Trickle Bed Reactor"

Descripción

Uno de los reactores de tres fases más ampliamente usado en la industria del hidroprocesamiento, es el reactor de lecho goteante (TBR), cuyo esquema se presenta en la Figura 1.4. En este reactor, el líquido fluye hacia abajo del empaque en forma de una delgada capa de líquido, mientras que un flujo continuo de la fase gaseosa fluye a través del empaque en paralelo o en contracorriente. El modo típico de operación de este reactor es

con el gas y el líquido fluyendo en co-corriente hacia abajo. El rango de velocidad en los reactores comerciales es de mínimo 3 m/h para el líquido, con velocidades para el gas de 542 - 2713 m/h, hasta 91.4 m/h para el líquido y 16.300 - 81.075 m/h para el gas. Estas velocidades están sobre un orden de magnitud más alto que las usadas en plantas piloto [91].

Ventajas de un reactor Trickle-Bed Reactor:

- Funciona con flujo tapón lo que garantiza una total irrigación del catalizador por ende altas conversiones en un solo reactor.
- La relación líquido-sólido es pequeña con lo que se minimiza la importancia de las reacciones homogéneas, lo cual es muy importante en el HDT, por la baja relación líquido sólido existente.
- El líquido fluye como una delgada capa, lo cual ofrece una muy pequeña resistencia a la difusión del reactivo gaseoso a la superficie del catalizador.
- La inundación no es un problema en el reactor de flujo descendente. La caída de presión en más baja en los reactores de flujo descendente que en los de flujo en contracorriente.
- Si la elevación de la temperatura es significativa, esta puede ser controlada por la recirculación del producto líquido o por la adición de otros fluidos fríos (quench) por un lado del reactor.
- Puede ser operado parcial o completamente en fase vapor, lo que minimiza costos de la vaporización de los reactivos.
- La pequeña caída de presión permite una presión parcial uniforme en toda la longitud del reactor.

Desventajas de un reactor Trickle-Bed Reactor:

- Posee una mezcla radial muy pobre, lo que causa un excesivo calentamiento localizado del catalizador. Este excesivo calentamiento tiene efectos muy dañinos ya que causa la rápida desactivación del catalizador y una vaporización excesiva de la película del líquido.

- A velocidades bajas de flujo de líquido, aparecen malas distribuciones de flujo como desviaciones, “bypassing” y puede ocurrir una irrigación incompleta del catalizador, lo cual causa efectos negativos sobre el desempeño del reactor.
- El tamaño de las partículas de catalizador no puede ser muy pequeño, por tanto, se pueden presentar efectos significativos de difusión intraparticular. Además, se puede presentar taponamiento de los poros del catalizador, haciendo que se desactive rápidamente.

Los reactores Trickle-Bed, como se indicó, operan generalmente con los flujos de líquido y de gas hacia abajo. Sin embargo algunos procesos utilizan el flujo de líquido y de gas hacia arriba. Haciendo una comparación, se encuentra que el reactor de flujo hacia arriba ofrece mejor mezcla (radial y axial), más altos coeficientes de transferencia de masa gas – líquido, mayor *holdup*, mejor distribución del líquido, mejor transferencia de calor entre líquido y sólido, menos taponamiento de sólidos y algunas veces mayor vida del catalizador que un reactor de flujo hacia abajo. A pesar de esto también produce caídas más altas de presión, pobre conversión, reacciones más homogéneas y más efectos difusionales intraparticulares. La inundación no es un problema en el flujo hacia abajo pero en el flujo hacia arriba puede llegar a serlo.

1.4.3 Catalizadores de HDT

Los catalizadores empleados en la industria del hidrotratamiento son derivados de óxidos de los elementos del grupo seis, tales como Molibdeno o Tungsteno, del grupo nueve como el cobalto (Co) y del grupo diez como el níquel (Ni), soportados en diferentes compuestos, aunque el más comúnmente usado es la alúmina (Al_2O_3). El catalizador de HDS más ampliamente usado es el de $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$ y algunas veces el de $NiMo/\gamma Al_2O_3$. La relación de Mo a Co es siempre mayor que uno y se prepara por impregnación de molibdato de amonio y nitrato de cobalto. Este precursor es secado y calcinado, convirtiendo el molibdeno a MoO_3, luego es tratado con una mezcla de H_2S y de H_2 y como resultado se obtiene un catalizador con el molibdeno sulfurado que actúa como sitio activo para la

reacción de HDS. Por lo general, los catalizadores industriales poseen más del 20% de Sulfuro CoMo, y un diámetro que varía entre 1.5 y 3 mm. [86]

Algunos otros tipos de catalizadores han sido probados por su afinidad para remover azufre de compuestos tiofénicos, con algún éxito [76]; sin embargo son los de NiMo y CoMo los que presentan mayor selectividad y rendimiento en fracciones del petróleo.

Para las fracciones livianas del petróleo como nafta, gasóleo y queroseno, los catalizadores de CoMo son los más indicados, sin embargo, la selección de los catalizadores de CoMo más económicos depende de la severidad de la operación (LHSV, mezclas de alimento, % de HDS, etc.). Los catalizadores de NiMo son aplicados cuando están presentes altos niveles de nitrógeno y/o se requiere alta actividad de hidrogenación. Así mismo, para operaciones que requieren baja severidad de HDS, un catalizador de NiMo puede ser la selección más económica. Los catalizadores de CoMo resultan ser los más efectivos para remover azufre por la vía de hidrogenólisis directa, aún a presiones moderadas. Existe además un pequeño efecto positivo para altas presiones parciales de hidrógeno y un efecto negativo para la presencia de H_2S en el gas de reciclo, aunque, un mínimo de concentración de H_2S es usualmente requerido para mantener el catalizador en estado sulfurado [4,34]. Los catalizadores de NiMo resultan particularmente más efectivos para remoción de azufre por la vía de la hidrogenación. Cuando a un hidrocarburo se le logra disminuir el azufre por debajo de las 100 ppm, la mayoría del azufre remanente pertenece a la familia de los DBT sustituidos, por lo que los catalizadores de NiMo son preferidos si de hidrodesulfurización profunda se trata [5].

Una clasificación de la actividad catalítica y de su reactividad relativa, dependiendo del tipo de reacción de hidrotratamiento y de los metales constitutivos del catalizador, es presentada en la Tabla 1.2 [48,92,93].

Tabla 1.2 Clasificación de la actividad y reactividad relativa de catalizadores de HDT

RECCIÓN	DESEMPEÑO	REACTIVIDAD RELATIVA
Hidrodesulfurización-HDS	Sulfuros puros: Mo>W>Ni>Co Pares: CoMo>NiMo>NiW>CoW	++++ > +++ > ++ > +
Hidrodesnitrogenación-HDN	Sulfuros puros: Mo>W>Ni>Co Pares: NiMo=NiW>CoMo>CoW	+++ = +++ > ++ > +
Hidrodesaromatización-HDA	Sulfuros puros: Mo>W>Ni>Co Pares: NiW>NiMo>CoMo=CoW	++++ > ++ > + > +
++++: Excelente, +++: Muy buena, ++: Buena, +: Débil		

1.4.4 Variables de operación:

Las principales variables de operación en el proceso comercial, su rango, y su efecto sobre las principales reacciones de HDT son presentadas a continuación [46,47,50,51,65,93]:

Temperatura: La severidad de la HDS incrementa con la temperatura, debido a un aumento en las velocidades de reacción; aunque también incrementan los depósitos de coque sobre el catalizador, acortando su actividad y por tanto su vida útil. La temperatura debe mantenerse lo más baja posible para que sea compatible con el nivel de actividad requerido, y así, poder mantener el nivel de carbón al mínimo y prevenir la desactivación del catalizador. Sin embargo, la temperatura se debe incrementar progresivamente para compensar la perdida de actividad por el envejecimiento. Restricciones cinéticas determinan el límite inferior para la temperatura, mientras que restricciones metalúrgicas, daños al catalizador y limitaciones termodinámicas para las reacciones reversibles de deshidrogenación, imponen el límite superior [88]. La temperatura es la variable que posee un mayor efecto relativo en los procesos de HDT, sin embargo, altas temperaturas pueden inducir craqueo de moléculas frágiles como parafinas lineales, o desprendimiento de grupos alquilo de los anillos aromáticos. Así mismo pueden producir reacciones de deshidrogenación y/o condensación que desfavorecen la hidrogenación de anillos aromáticos, requisito previo para la eliminación de los compuestos azufrados más refractarios y de la mayoría de compuestos nitrogenados. Del mismo modo, se pueden producir poli-aromáticos que inducen propiedades físicas indeseables en los productos, además de producir un mayor envejecimiento del catalizador [11,94].

Una representación gráfica de la conversión de compuestos de azufre, nitrógeno, y aromáticos con respecto al incremento de la temperatura, es mostrada en la Figura 1.5.

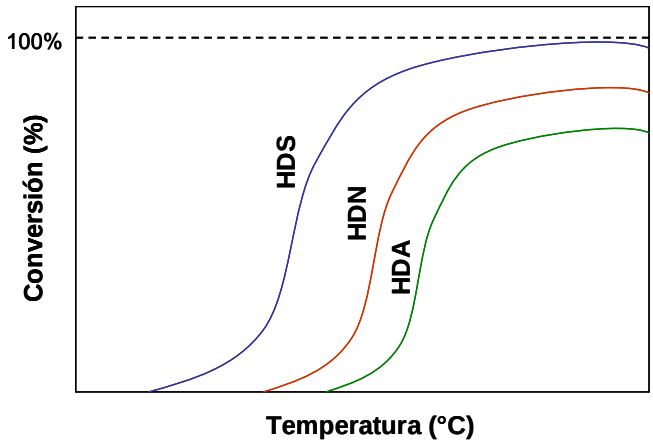


Figura 1.5. Representación de la conversión de HDS, HDN y HDA vs la temperatura de operación.

Presión: El efecto de la presión está directamente relacionado con la concentración del gas de recirculación y de la relación H_2/hidrocarburo. Al aumentar la presión se incrementa la remoción de azufre, nitrógeno, oxígeno y la conversión de aromáticos, además de que tendrá un efecto favorable para la disminución de los depósitos de carbón. Sin embargo, el efecto de variar la presión de H_2 es mayor para HDN y HDA, comparados con las demás reacciones de HDT. Por otro lado, altas presiones de hidrógeno pueden conducir a hidrogenación excesiva de aromáticos no azufrados y por tanto consumir más hidrógeno del deseado.

Velocidad espacial - LHSV: Variación volumétrica de la carga en el volumen del lecho catalítico. Cambios en LHSV son generalmente por causa de alteraciones en propiedades de la carga, disponibilidad de H_2, o producción deseada. Al disminuir el LSVH se incrementa la remoción de contaminantes debido al aumento de tiempo de residencia en el reactor, mientras que aumentar LSHV implica reducción en el tiempo de reacción y por tanto de la conversión. En unidades industriales varía entre 1 y 12 vol/vol-h.

Relación H_2/Hidrocarburo: A un valor mayor de esta relación se obtiene un menor depósito de carbón sobre el catalizador, aumentando su vida útil, se favorece la difusión de H_2 hasta el catalizador, se altera la hidrodinámica del reactor y aumenta la adsorción de calor, debido a que el H_2 posee mayor capacidad calorífica. Su valor fluctúa de 250 a 4000 pies^3/bl.

En general, para mejorar la conversión de compuestos de azufre y nitrógeno, tres procedimientos pueden ser escogidos: incrementar la temperatura, incrementar la presión, o disminuir la velocidad espacial. Sin embargo, la temperatura parece tener la mayor influencia en el proceso de HDT comparada con los otros parámetros [39,47,95]. Por otro lado, durante la HDA, altas temperaturas tienen un efecto negativo en alcanzar el equilibrio en favor de la reacción reversa, lo que resulta indeseable [4,96,97]

Un resumen del efecto del aumento de las variables operacionales en cada tipo de reacción, con base en la revisión bibliográfica, es presentado en la Tabla 1.3 [45,48,98], mientras que los rangos típicos de las variables de operación para diferentes fracciones del petróleo, incluyendo el origen de las fracciones y las reacciones involucradas más importantes, son ilustrados en la Tabla 1.4 [99].

Tabla 1.3 Efecto del incremento de las variables operacionales en las reacciones de HDT

Reacción	**Temperatura**	**Presión de H_2**	**Velocidad espacial**
HDS	+++	+	---
HDN	++	+++	---
HDA	++/--	+++	---
HCK	+++	+	---
+: Efecto débilmente positivo, ++: Efecto positivo, +++: Efecto fuertemente positivo, --: Efecto negativo, ---: Efecto fuertemente negativo, ++/--: Efecto inicialmente positivo, y después negativo.			

Tabla 1.4 Rangos típicos de operación para HDT de fracciones del petróleo

Carga	Rango de destilación típico (°C)	Origen de la fracción	Principales reacciones	P_{H2} (Kgf/cm^2)	H_2/Carga (Nm^3/m^3)	LHSV (h^{-1})	Temp. (°C)
Nafta	60-120	Destilación atmosférica	HDS	14-32	50-80	5-12	300-360
Queroseno de aviación	120-250	Destilación atmosférica	HDS, HDN, HDA	20-40	80-100	4-6	320-360
Gasóleo liviano	150-300	Destilación atmosférica	HDS	10-20	80-120	3-6	320-380
Gasóleo liviano	300-4000	Destilación al vacío	HDS	30-40	200-400	1-3	360-400
Gasóleo pesado	250-350	Destilación atmosférica	HDS	15-25	150-200	2-4	340-400
Gasóleo pesado	400-550	Destilación al vacío	HDS, HDN, HDA, HDM	30-40	200-600	1-3	360-400
Lubricantes y parafinas	Múltiple	-	HDS, HDN, HDA	40-100	300-1000	0.3-1	260-350

1.5 Hidrodesulfurización

Termodinámica:

Las reacciones de HDS de compuestos órgano-sulfurados son exotérmicas e irreversibles a las condiciones usuales de hidrotratamiento.

Reactividades

Dentro de la variedad de cortes del petróleo que son factibles de hidrotratar, se encuentran: gasolinas livianas (<80 °C), naftas (80–160 °C), querosenes (150-230 °C), turbosinas, diesel, aceites de ciclo, gasóleos atmosféricos (AGO -370 °C), gasóleos de vacío (VGO-370-540 °C), aceites lubricantes y residuos. Dentro de esas cargas, el azufre se puede clasificar como no-heterocíclico y como heterocíclico. El primero comprende sulfuros, disulfuros, polisulfuros, tioles, y mercaptanos. El segundo comprende principalmente tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, y benzonaftotiofenos, con sus respectivos alquil-sustituyentes, y en diferentes proporciones dependiendo del tipo y calidad de la carga [85].

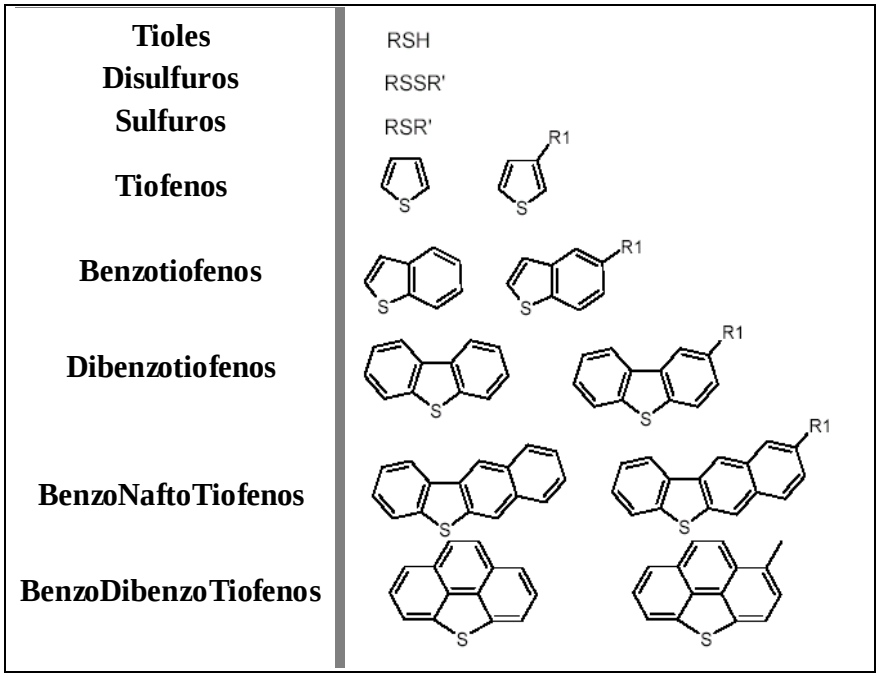
De manera general, los compuestos de azufre se pueden clasificar por su reactividad a la HDS en tres grupos: los fáciles, los difíciles y los muy difíciles. Entre los compuestos fáciles de hidrodesulfurar están los sulfuros, mercaptanos, tiofenos y benzotiofenos. Entre los compuestos difíciles se encuentran los dibenzotiofenos (DBT) que no tengan sustituyentes en las posiciones 4 y 6, mientras que los isómeros del DBT sustituidos en las posiciones 4 y 6 fueron catalogados como los compuestos de azufre menos reactivos [54].

En general, las moléculas de hidrocarburos en cargas reales conllevan muchas vías paralelas de reacción, o redes de reacción, conduciendo a diferentes productos a velocidades dependientes de las propiedades del catalizador y las condiciones operativas [100], sin embargo, órdenes generales de reactividad han sido establecidos, con base en una considerable investigación en esta área.

Para HDS es ampliamente aceptado el siguiente orden de reactividad, de mayor a menor: sulfuros > mercaptanos > tiofenos > benzotiofenos (BT) > dibenzotiofenos (DBT) > DBT alquil sustituidos [101-103]. Sau et al. (1997) [5], han reportado que la reactividad relativa de los diferentes compuestos de azufre difiere significativamente dentro de cada grupo, y que disminuye mono-tónicamente con el punto de ebullición real –TBP. Nag et al. (1979) [104], reportaron la reactividad de algunos compuestos órgano-sulfurados en el siguiente orden: Tiofeno, BTF, DBT, benzo-nafto-2,3 tiofeno, 7,8,9,10 tetra-hidro-benzo-nafto-2,3 tiofeno. Houalla et al. (1980) [101], reportaron las reactividades de algunos DBT metil sustituidos, en el siguiente orden: DBT; 2,8 DMDBT; 3,7 DMDBT; 4 MDBT; 4,6 DMDBT. Ma et al. (1996) [56] reportaron que la reactividad de compuestos azufrados en un VGO disminuía en el siguiente orden: alquil-benzotiofenos (BT), alquil-fenantrotiofenos (PT), alquil-benzonaftotiofenos (BNT), alquil-dibenzotiofenos (DBT). Otros investigadores como Schulz et al. (1999) [61], Kabe et al. (1993) [105], Bataille et al. (2000) [106], han confirmado este orden de reactividades. La razón que ha ganado más fuerza para la baja reactividad de los DBT alquil sustituidos, sobre todo en las posiciones 4 y 6, es la hidrancia estérica, que impide que los átomos de azufre se adsorban fácilmente sobre los sitios activos del catalizador.

En la Figura 1.6 se muestran las estructuras de los compuestos azufrados más representativos de las fracciones del petróleo.

Figura 1.6. Compuestos típicos de azufre en fracciones del petróleo



Estudios Cinéticos

Las moléculas que contienen azufre se separan durante el HDT liberando H_2S como producto. En algunos casos, el producto de la reacción puede actuar como inhibidor, como lo reportan varios autores [107-108]. Varios tipos de modelos cinéticos tales como modelos de ley de potencia simple, las diferentes formas de los modelos de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), modelos mecanísticos detallados, y modelos de parámetros agrupados han sido usados para describir las velocidades de estas reacciones [34,109,110].

El análisis de los diferentes tipos de compuestos de azufre presentes en las cargas reales es una tarea complicada. Además, los diferentes compuestos aromáticos y nitrogenados presentes en las cargas reales pueden también mostrar efectos de adsorción competitiva sobre la superficie activa del catalizador. La predicción de la velocidad de reacción para el

caso de cargas reales por medio de un modelo tipo LHHW es aún una tarea muy complicada, por tanto, un modelo simple de ley de potencias ha sido empleado frecuentemente por varios investigadores para describir la remoción de los compuestos de azufre de cargas reales en la industria [29].

Los estudios cinéticos pueden ser desarrollados bajo diferentes conjuntos de condiciones experimentales, dependiendo de si los datos cinéticos son generados en presencia o en ausencia de limitaciones de transferencia de masa internas o externas. De acuerdo con lo anterior, los experimentos pueden ser conducidos en tres niveles:

1. Experimentos llevados a cabo usando un tamaño fino de partículas de catalizador y bajo condiciones apropiadas para eliminar las limitaciones de transferencia de masa internas y externas. Esto da la cinética intrínseca del catalizador.
2. Experimentos conducidos usando catalizadores de tamaño comercial, pero eliminando las resistencias de transferencia de masa externas. Esto da el modelo cinético aparente.
3. Experimentos llevados a cabo en forma tal, que ni las resistencias difusionales ni las limitaciones de transferencia de masa externas son eliminadas. Esto da el modelo de reacción cinético extrínseco.

Aunque los modelos de cinética aparente no son usualmente favorecidos por la comunidad científica o académica, han sido muy frecuentemente usados por investigadores industriales para el escalado de reactores comerciales [111], porque ayudan a predecir el desempeño del catalizador en la misma forma en que se usa en los reactores comerciales, de esta manera, eliminando los estudios de modelamiento para incorporar los efectos difusionales [112]. Sin embargo, tales cinéticas no pueden ser extrapoladas a diferentes formas de catalizador, siendo recomendables estos estudios solamente cuando ya se ha decidido la forma del catalizador para la aplicación comercial.

Reactores continuos de lecho fijo y reactores de reciclo han sido usados ampliamente para llevar a cabo los estudios cinéticos de reacciones de HDS. En cuanto a los primeros, el

lecho catalítico es generalmente diluido con un tamaño apropiado de diluyente inerte. La selección del tamaño apropiado es muy importante en cuanto a que la hidrodinámica es controlada por el diluyente, mientras que la cinética es solamente dominada por el pellet catalítico [41]. Estos reactores son operados, ya sea en modo diferencial (manteniendo conversión <10%) o en modo integral donde altos niveles de conversión son obtenidos. Durante la operación en modo diferencial, los gradientes de concentración y temperatura son pequeños y aquí el análisis de datos es más simple. Sin embargo alta precisión analítica es requerida. Por otro lado, gradientes sustanciales de concentración y temperatura existen durante la operación integral y aquí la interpretación de datos es más difícil, especialmente si un modelo cinético complejo es usado. Sin embargo los requerimientos para análisis químicos son más flexibles.

Korsten and Hoffmann (1996) [28] condujeron un estudio de modelamiento cinético para la HDS de un gasóleo en un reactor de lecho goteante (TBR) usando un catalizador comercial con diámetro equivalente de 1.72 mm. Ellos emplearon 160g de catalizador en un reactor con un diámetro interno de 3 cm. La altura total del lecho que contiene el catalizador y el diluyente con el tamaño apropiado fue de 66.5 cm. Desarrollaron una simulación usando un modelo cinético de LHHW, e incorporaron los efectos de un humedecimiento incompleto del catalizador, resistencias de transferencia de masa externas y retromezcla axial de liquido. Tsamatsoulis and Papayannakos (1998) [113] investigaron la cinética intrínseca de HDS de un gasóleo en un reactor de lecho goteante con efectos de retromezcla. Ellos usaron un reactor con un diámetro interno de 2.5 cm y cerca de 100g de catalizador. Las partículas del catalizador tenían diámetro de partícula entre 0.34 y 0.4 mm. Satterfield and Yang (1983) [114] usaron un reactor de lecho goteante con un diámetro interno de 0.52 cm para estudiar la cinética de la quinolina HDN. La partícula de catalizador tenia un promedio de diámetro de 0.2 cm. Vradman et al (1999) [115] estudiaron la cinética para desulfurización profunda de compuestos modelo en un pequeño reactor de lecho goteante. En sus estudios, ellos usaron 5 ml de catalizador mezclado con 10 ml de SiC de 0.2 mm, en un reactor de 2.2 cm de diámetro interno. Kabe et al (1997) [105] estudiaron la cinética y mecanismos para la HDS de DBT, mediante estudios en un reactor tubular de 20 mm de

d.i., con 2.54 y 5.08 g de catalizador (20-35 mallas) diluido con 12 ml de arena de cuarzo. Las condiciones de operación fueron: Temperatura entre 280 y 400 C, Presión total de 30 Kg/cc, LHSV de 2-10 h^{-1} y una relación de gas/combustible de 1000 NL/L o 125 NL/L. Los tiempos de reacción estuvieron entre 4 y 5 horas.

Por otra parte, de acuerdo con Mahoney et al. (1978) [116], sistemas con reciclo que aproximen su comportamiento a un CSTR empleando recirculación interna o externa, son probablemente los más útiles para obtener datos cinéticos catalíticos para reacciones de hidroprocesamiento. Los reactores CSTR son referidos como reactores sin gradientes por que suprimen los gradientes internos de masa y energía. Debido a que el reactor esta bien mezclado, el reactor esta efectivamente a la concentración de salida. Los datos que se generan en un reactor sin gradientes poseen la ventaja de la facilidad de interpretación y de análisis de datos cinéticos significativos. Dos versiones de estos reactores se han utilizado. La primera versión es un reactor de canastilla giratoria, el catalizador es mantenido en la canastilla dentro del reactor que gira por métodos apropiados. Este reactor es conocido como reactor "Mahoney-Robinson" [116] quienes utilizaron este reactor para estudiar la cinética de HDS del dibenzotiofeno (DBT). La segunda versión es un reactor en el que el catalizador es mantenido en una canastilla estática dentro del reactor, mientras el líquido es agitado. Este reactor fue utilizado por Vanrysselberghe & Froment (1996) [117] para la HDS de DBT. Ellos usaron catalizador pulverizado con tamaño de partícula entre 710 y 800 micras y de esta manera obtener velocidades de cinética intrínseca.

Mecanismos cinéticos propuestos:

El mecanismo para las reacciones de HDS ha sido clarificado razonablemente bien. Tradicionalmente, cinéticas de orden n (1.5-2.0) han sido han sido aplicadas para modelar la remoción de azufre total [103]. Sin embargo, hoy en día son más comunes expresiones cinéticas basadas en técnicas estructurales donde las reacciones de HDS son modeladas para cada tipo de molécula individual. También, la remoción de azufre es aceptada por medio de dos rutas: la hidrogenólisis directa, y la ruta de hidrogenación previa, seguida de la hidrogenólisis [118].

Sau et al (1997) [119] presentaron un modelo cinético para la HDS de fracciones de petróleo, con base en la "Teoría Continua de Agrupamiento". La distribución de azufre en la mezcla de reacción es considerada como continua, y las redes de reacciones paralelas son concebidas para el modelamiento cinético usando la teoría continua de agrupamiento. Ellos reportaron que el modelo seguía razonablemente bien la química de HDS, y que los parámetros permanecían casi invariantes con el tipo de alimento. Consideraron seis clases de componentes de azufre: mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y sus derivados.

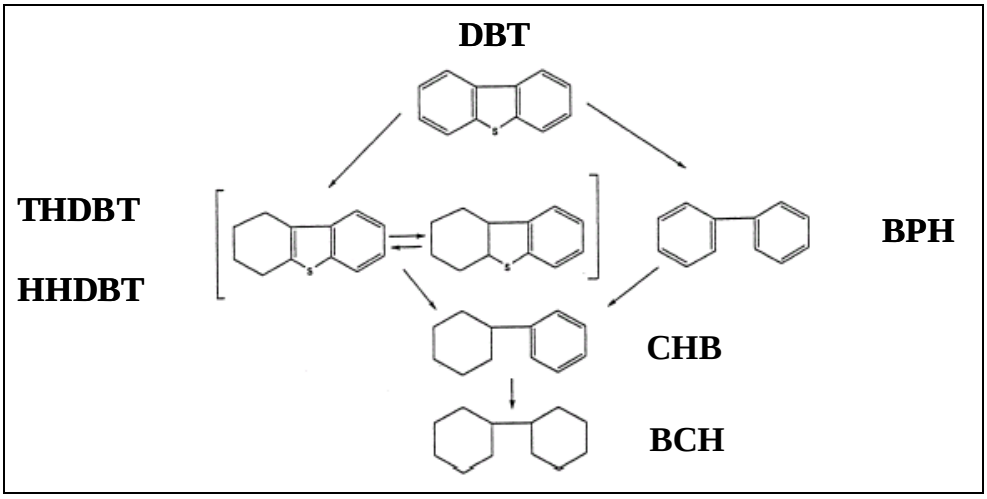
Mejdell et al (2001) [120] propusieron un modelo con base en la discretización del espectro completo del azufre, en pequeños seudo-componentes de tan solo un grado centígrado de en el rango del punto de ebullición. Unos pocos componentes con reactividad particularmente baja, como el 4 MDBT y el 4,6 MDBT fueron considerados por separado. Al final, obtuvieron 138 componentes, 6 reales y 132 seudo-componentes. Además, tuvieron en cuenta para el modelamiento cinético, el efecto inhibitorio del H_2S y la variación con respecto a la presión de H_2.

Es bien conocido que existen dos rutas distintas para la remoción de azufre de las fracciones del petróleo: La primera es la ruta de hidrogenólisis directa (DDS). Casi todo el azufre presente en forma de mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, así como la mayoría de BTF y DBT no sustituidos, son eliminados por esta vía. La segunda ruta, requiere una hidrogenación parcial de anillos aromáticos en la estructura del DBT (HYD), antes de la remoción del azufre por vía de hidrogenólisis. Esta ruta es mucho más lenta que la hidrogenólisis directa, está fuertemente influenciada por la presión parcial de hidrógeno y sujeta a las limitaciones de equilibrio termodinámico. Froment et al (1994) [27] desarrollaron un modelo cinético para DBT y DBT's alquil sustituidos con base en la teoría de contribuciones estructurales, donde asumieron diferencias por efectos electrónicos de los alquil sustituyentes dependiendo de la posición alrededor de la molécula aromática. De 1133 parámetros totales requeridos para la hidrogenólisis e hidrogenación, con base en las

técnicas moleculares, pasan a calcular solamente 71. Finalmente reportan resultados acordes con el desarrollo experimental.

La mayoría de investigadores en la actualidad, consideran que el tiofeno reacciona por dos caminos paralelos. En el primer camino, el TF es hidrogenado antes de la desulfurización; en el segundo camino, el TF es dividido a butadieno, ambos productos son transformados a buteno y posteriormente a butano [121]. Del mismo modo, procede la hidrogenólisis del BT en Etil Benceno (EB), y la hidrogenación del BT en dihidro-benzotiofeno (DHBT) y posterior hidrogenólisis a EB. Por su parte, la mayoría de investigadores coinciden con que las reacciones de HDS del DBT sigue dos caminos: el primero es por hidrogenólisis directa del DBT en bifenil (BPH), y el segundo es por la hidrogenación previa del DBT en Tetra-hidro-DBT (THDBT) y/o hexa-hidro-DBT (HHDBT) con posterior hidrogenólisis a ciclo-hexil-benceno (CHB), y finalmente a biciclohexil (BCH), como se ilustra en la Figura 1.7.

Figura 1.7. Esquema de reacción del dibenzotiofeno (DBTF)



Un resumen de las referencias sobre los principales estudios cinéticos realizados en HDS de compuestos órgano-sulfurados es presentado en la Tabla 1.5 (También citadas en Vrinat (1983) [109], Girgis y Gates (1991) [34], Whiterhurst et al. (1998) [25], Shafi y Hutchings (2000) [83]).

Tabla 1.5 Estudios cinéticos en HDS de compuestos órgano-sulfurados

Compuesto	Referencias
Tiofeno	Satterfield y Roberts (1968), Morooka y Hamrim (1977), Kawaguchi et al. (1978), Van Parijs y Froment (1986), Radomyski et al. (1988)
Benzotiofeno	Daly (1978), Geneste et al. (1980), Kilanowski y Gates (1980), Van Parijs y Froment (1986)
Dibenzotiofeno	Bhinde (1979), Houalla et al. (1978), Broderick y Gates (1981), Vrinat y Mourgues (1982), Kim y Choi (1987)
Benzo nafto tiofeno	Sapre et al. (1979), Levaché (1982)

Una extensa revisión del estado del arte y de los desafíos futuros para la hidrodesulfurización de compuestos azufrados poliaromáticos en presentada en Girgis y Gates (1991) y más recientemente en Whiterhurst et al. (1998)

1.6 Hidrodesnitrogenación (HDN)

Termodinámica

La mayoría de investigadores, concuerdan en que para las reacciones de HDN, la hidrogenación del anillo debe ocurrir antes de la remoción del nitrógeno, sobre todo si se emplean catalizadores de $NiMo/\gamma Al_2O_3$. Esta característica implica que la posición de equilibrio de las reacciones de HDN puede afectar la velocidad de remoción de nitrógeno, así, un equilibrio de hidrogenación desfavorable resulta en más bajas cantidades de compuestos nitrogenados hidrogenados que sufrirían hidrogenólisis.

Las presiones para conversiones sustanciales en la HDN de estos compuestos son mucho más altas que la requerida para la HDS, explicado por la mayor aromaticidad de un anillo que contiene nitrógeno, con respecto a la de un anillo que contiene azufre. Las rupturas de los enlaces C-N de los anillos aromáticos son mucho más difíciles que aquellos en anillos alifáticos. El rompimiento directo del enlace en un anillo aromático solamente es posible, limitadamente, a altas relaciones de H_2/H_2S y a temperaturas superiores a los 673K. Consecuentemente el consumo de H_2 es mayor en la HDN que en la HDS debido a las mayores energías de enlace.

En general, la HDN de compuestos nitrogenados en aromáticos policíclicos inicia con la hidrogenación de los anillos aromáticos que contienen el nitrógeno, seguido por la apertura del anillo y así obtener una amina alifática, o una arilamina o una ciclohexilamina, las cuales reaccionan posteriormente para producir NH_3 y otros hidrocarburos menores.

Reactividades

Generalmente HDN es la reacción de HDT más difícil, y poco se sabe sobre sus compuestos más refractarios [122]. Los compuestos de nitrógeno en las fracciones medias y pesadas del petróleo se encuentran en su mayoría como compuestos aromáticos heterocíclicos [123]. Compuestos órgano-nitrogenados no heterocíclicos como aminas alifáticas y nitrilos también se encuentran presentes, pero en cantidades considerablemente más pequeñas y mucho más fáciles de remover. Los compuestos heterocíclicos nitrogenados se clasifican como básicos y no básicos [21,59]. La característica fundamental del nitrógeno básico es que posee un par de electrones disponible para donación a ácidos tipo Lewis, y entre ellos se encuentran: quinolina, acridina, benzo (c) acridina, benzo (a) acridina, dibenzo (c,h) acridina, etc., mientras que entre los compuestos no básicos, se encuentran: piridina, carbazol, anilina, indol, isoquinilinas, benzoquinolinas, naftilaminas, difenilaminas, etc.

Bhinde (1979) [124] reportó reactividades para un conjunto de quinolinas dimetil sustituidas, indicando que los efectos estéricos son equivalentes, y que las probabilidades de adsorción son casi iguales. Mathur et al., (1982) [125] también presentaron un orden de reactividades para compuestos nitrogenados así: quinolina > acridina > benzo-acridina > dibenzo-acridina.

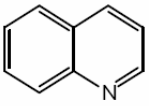
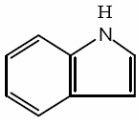
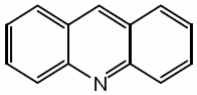
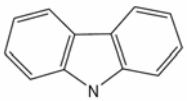
En general, las velocidades de HDN están determinadas por las velocidades de hidrogenación de los anillos no saturados que contienen el nitrógeno, y disminuye en el siguiente orden: quinolina > piridina > indol > pirrol [55,126]. Por otro lado, Zeuthen et al.

(2001) [122] han reportado que indol, quinolina, anilina, y sus metil derivados tienen una mayor reactividad con respecto a los carbazoles y carbazoles sustituidos.

Durante el hidrotratamiento de mezclas, la ocurrencia de la adsorción competitiva puede complicar la situación. Un compuesto que es intrínsecamente más reactivo que otro, puede reaccionar más lentamente en presencia de otros compuestos. Los efectos inhibitorios pueden ser causados por las moléculas reaccionantes como por los productos mismos del hidrotratamiento, incluyendo H_2S y NH_3. En general, se conoce que los compuestos nitrogenados inhiben la hidrogenación del DBT.

En la *Figura 1.8* se muestran las estructuras de los compuestos azufrados más representativos de las fracciones del petróleo.

Figura 1.8. Compuestos Típicos de nitrógeno en fracciones del petróleo

NITRÓGENO BÁSICO	NITRÓGENO NO-BÁSICO
 Piridina	 Pirrol
 Quinolina	 Indol
 Acridina	 Carbazol

Cinética:

La importancia creciente del proceso de Hidrotratamiento en las refinerías, contrasta con el limitado conocimiento que se posee de su cinética. En general, se conoce que las redes de reacciones sucedidas durante la HDN son bastante complejas. Varios intermedios se ven

involucrados y las reacciones pueden tomar lugar sobre diferentes sitios catalíticos. Frecuentemente se asume que todos los pasos de las reacciones de HDN en un análisis cinético toman lugar en el mismo tipo de sitio catalítico. Así como se asume una reacción de pseudo-cero o primer orden, para calcular los parámetros de los modelos.

La información existente hasta el momento sobre la HDN de fracciones del petróleo, vislumbran la necesidad de enfocarse en los efectos sinergéticos entre la HDS y la HDN conjuntamente. Separados están relativamente entendidos, pero las influencias mutuas no se han cubierto aún.

Un resumen de las referencias sobre los principales estudios cinéticos realizados en HDN de compuestos órgano-nitrogenados es presentado en la Tabla 1.6 (También citadas en Ho (1988) [127], Girgis y Gates (1991) [34], Prins (2001) [26]).

Tabla 1.6 Estudios cinéticos en HDN de compuestos órgano-nitrogenados

Compuesto	**Referencias**
Piridina y Piperidina	McIlvried (1971), Satterfield et al. (1980), Hanlon (1987), Shulz et al. (1986), Hadjiloizou et al. (1992)
Quinolina	Shih et al. (1977), Satterfield y Yang (1984), Miller y Hineman (1984), Gioia y Lee (1986), La Vopa y Satterfield (1988), Prins et al. (1997)
Acridina	Zawadsky et al. (1982), Nagai et al. (1986)
Benzoquinolina	Malakani et al. (1987), Moreau et al. (1988), Shabtai et al. (1989)
Indol	Bhinde (1979), Stern (1979), Olivé et al. (1985), Odebunmi y Ollis (1983), Shulz et al. (1986), Massot et al. (1990), Callant et al. (1991), Bunch et al. (2000)
Carbazol	Shulz et al. (1986), Nagai et al. (1988)
Anilinas	Mathur et al. (1982), Finiels et al. (1986), Shulz et al. (1986), Geneste et al. (1987), Prins et al. (1997)

Una revisión del estado del arte y de los desafíos generales para la HDN en presentada en Girgis y Gates (1991), y más recientemente en Prins R. (2001)

1.7 Hidrodesaromatización (HDA)

Termodinámica:

Las reacciones de hidrogenación de hidrocarburos aromáticos son reversibles a condiciones normales de HDT. La conversión de equilibrio depende de la temperatura y de la presión parcial de hidrógeno. Como estas reacciones son exotérmicas, el aumento de la temperatura resulta en conversiones de equilibrio más bajas. Por otro lado, el aumento de la presión parcial, favorece el incremento de la conversión de equilibrio. Información restringida sobre datos termodinámicos para HDA es encontrada en literatura, sin embargo Girgis y Gates presentan algunos valores experimentales y otros estimados por métodos empíricos.

Reactividades:

Las transformaciones entre diferentes familias de aromáticos y sus efectos sobre las otras reacciones de hidrotratamiento no han sido, aún, suficientemente consideradas. Sin embargo conclusiones al respecto pueden ser de gran importancia para la práctica del hidrotratamiento profundo de gasóleos y fracciones más pesadas del petróleo, teniendo en cuenta su elevada concentración en las cargas a hidrotratar, comparadas con los compuestos refractarios de azufre o moléculas de nitrógeno básico.

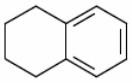
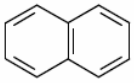
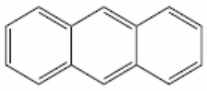
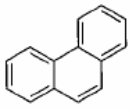
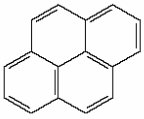
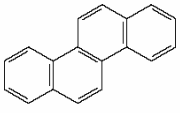
Los datos cuantitativos que existen en la literatura son principalmente sobre reactividades de aromáticos individuales, poca información existe sobre reactividad de mezclas de aromáticos, Además, la información disponible está frecuentemente fragmentada y es dependiente del tipo de catalizador empleado. Pocas generalizaciones con respecto a la reactividad pueden ser hechas, sin embargo, Korre et al. (1995) [64] probaron con 45 reacciones de saturación de anillos a las mismas condiciones de reacción, sugiriendo las siguientes tendencias: La hidrogenación de hidrocarburos polinucleares aromáticos procede anillo por anillo; la reactividad de la hidrogenación se incrementa con el número de anillos aromáticos; para grupos con el mismo número de anillos aromáticos unidos, la reactividad de la hidrogenación se incrementa con la presencia de alquil sustituyentes y anillos nafténicos, y cuando existen grupos de moléculas relativamente simétricas, la hidrogenación de anillos localizados al final de la molécula es más fácil que la

hidrogenación de anillos internos. En la Figura 1.9 se muestran las estructuras de los compuestos aromáticos más representativos de las fracciones del petróleo.

Cinética:

A diferencia de las reacciones de HDS y de HDN, las reacciones de HDA a condiciones normales de hidrotratamiento de fracciones medias y pesadas del petróleo son reversibles, lo que agrega una significativa complejidad al modelado de tales procesos, y exigiendo, por tanto, un tratamiento matemático más elaborado con el fin de estimar los parámetros cinéticos. La mayoría de investigaciones sobre cinética de reacciones de hidrogenación de aromáticos, se han realizado con compuestos modelo, proponiendo expresiones del tipo Langmuir-Hinshelwood para representar el comportamiento cinético. Sin embargo existen algunos trabajos que emplean cargas industriales (tipo diesel), pero que agrupan a los aromáticos en una sola familia total, sin tener en cuenta la reversibilidad de este tipo de reacciones a las condiciones de operación típicas del hidrotratamiento o del final de sus corridas cuando las condiciones son más severas.

Figura 1.9. Compuestos Aromáticos típicos en fracciones del petróleo

Mono-aromáticos	 Tetralina	
Di-aromáticos	 Naftaleno	
Tri-aromáticos	 Antraceno	 Fenantreno
Poli-aromáticos	 Pireno	 Criseno

A pesar de la gran extensión con que la hidrogenación de compuestos aromáticos ha sido estudiada, no existe aún consenso sobre el mecanismo de reacción. En general, se han propuesto dos tipos de mecanismos: El primero sugiere que la hidrogenación del anillo aromático procede a través de adiciones secuenciales de átomos de hidrogeno adsorbido. El segundo mecanismo sugiere la adición de moléculas de hidrogeno y subsiguiente formación de complejos, que guardan la naturaleza aromática y que posteriormente serán saturados.

En general, la información disponible en literatura sobre la hidrodesaromatización de fracciones del petróleo es muy limitada, y la influencia mutua con las reacciones de HDS y HDN casi no ha sido abordada.

Un resumen de las referencias sobre los principales estudios cinéticos realizados en HDA de compuestos aromáticos es presentado en la Tabla 1.7 (También citadas en Girgis y Gates (1991) [34], Stanislaus y Cooper (1994) [4], y en Korre et al., (1995) [64]).

Tabla 1.7 Estudios cinéticos en HDN de compuestos órgano-nitrogenados

Compuesto	**Referencias**
Benceno, bifenil, ciclohexil benceno, etilbenceno	Sapre y Gates (1981), Aubert et al. (1988)
Tetralina	Korre et al. (1995)
Naftaleno, metil naftaleno, fenil naftaleno	Patzer et al. (1979), Sapre y Gates (1981), Ho et al. (1984), Zeuthen et al. (1987), Korre et al. (1995)
Antraceno	Wiser et al. (1970), Salim y Bell (1984), Korre et al. (1995)
Fenantreno	Shabtai et al. (1987), Lemberton y Guisnet (1984), Korre et al. (1995)
Pireno	Shabtai et al. (1987), Stephens y Chapman (1983), Stephens y Kottenstette (1985), Korre et al. (1995)
Fluoreno, fluoranteno	Lampinas et al. (1987), Lampinas (1989)

2. PLANTA PILOTO DE HIDROTRATAMIENTO, SELECCIÓN DE CARGAS, REACTIVOS, Y TÉCNICAS ANALÍTICAS.

2.1 Selección de cargas

La metodología planteada para las pruebas de hidrotratamiento consiste básicamente en seleccionar una carga real: gasóleos y fondos de vacío que se acerque al comportamiento de las cargas pesadas hidrotratadas en refinería y a la cual se le pueda caracterizar los más eficientemente posible, que será enriquecida con moléculas representativas de especies azufradas, nitrogenadas y familias de aromáticos, bajo un diseño previo de experimentos; para luego ser hidrotratadas en planta piloto y de esta manera conocer su comportamiento antes y después del HDT.

Las opciones previstas para emplear como carga matriz, que servirá de vehículo a las moléculas puras durante los experimentos de hidrotratamiento fueron: una carga sintética cuyo rango de ebullición se acerque al de un VGO (ej. hexadecano, heptadecano, etc.), un VGO (puro o pool), un corte de un VGO (el más pesado que la analítica pudiera respaldar), la fracción aromática de un VGO (Extracción L-L), la fracción saturada de un VGO, o la fracción aromática o saturada de un corte específico de un VGO.

Luego de una revisión técnica y económica de estas posibilidades, se determinó que: la carga sintética era muy costosa y se requerirían elevadas cantidades, el gasóleo de vacío (VGO) es de fácil consecución, sin embargo es una mezcla muy compleja y existe alguna dificultad en la analítica disponible. Con el corte pesado de un VGO la investigación se centraría en las moléculas más pesadas que la analítica pudiera leer, pero tal vez no seria una carga representativa de todo el VGO. La fracción aromática de un VGO mejoraría los procedimientos y la interpretación analítica correspondiente, se podría enfocar en transformaciones de aromáticos, sin embargo la separación de aromáticos en un VGO por extracción líquido-líquido es muy engorrosa, costosa y demorada. Finalmente la fracción saturada de un VGO haría las veces de un solvente sintético, más económico y posiblemente en el mismo rango de ebullición que las moléculas agregadas, aunque las

limitaciones difusionales pueden ser menores que las de las cargas reales y permanece la dificultad para la obtención de grandes cantidades.

La opción finalmente elegida como carga matriz de los experimentos fue un VGO proveniente de un crudo de carácter intermedio (nafténico/parafínico) que actúe como solvente inerte para las moléculas adicionadas, pero que muestre las limitaciones difusionales y características de una carga real, y que sea representativo de las fracciones pesadas del petróleo.

Por otro lado, la selección de la carga matriz también se ve influenciada por el tipo de tratamiento preliminar antes de las pruebas de hidrotratamiento. Aquí se tuvieron en cuenta las siguientes opciones: carga matriz previamente hidrotratada a condiciones normales de operación (condiciones definidas por experiencia en el Instituto Colombiano del Petróleo-ICP, y con base en la literatura especializada), sin embargo, probablemente no se aseguraría una buena eliminación de los contaminantes más refractarios de azufre y nitrógeno básico principalmente. Matriz hidrotratada a condiciones severas de operación, aunque probablemente se aseguraría una buena eliminación de la mayoría de contaminantes más refractarios, los aromáticos podrían sufrir grandes transformaciones por la intensa hidrogenación. Finalmente, una matriz hidrotratada a condiciones severas de operación y re-hidrotratada a condiciones normales de operación, de esta forma, con el re-hidrotratamiento podrían reorganizarse las familias de aromáticos, evitando interferencias en los resultados una vez se hayan agregado moléculas puras de familias de aromáticos y se opere a condiciones menos severas.

La opción finalmente elegida de pretratamiento para la carga matriz fue la de un hidrotratamiento a condiciones severas de operación. Para tomar esta decisión fueron realizadas algunas pruebas iniciales. Un gasóleo de vacío (VGO-I) fue hidrotratado a condiciones típicas industriales de operación para fracciones pesadas, variando la temperatura a 350, 370 y 390 °C. Posteriormente la fracción hidrotratada a 370 °C fue rehidrotratada a 350 °C. Los resultados de estas pruebas se observan en la Tabla 2.1, donde

se presenta la conversión para los compuestos de azufre, nitrógeno básico, nitrógeno no-básico, y aromáticos por familia, así como el punto de ebullición promedio. Fue observado que el incremento de temperatura aumenta la conversión de azufre, nitrógeno básico, y nitrógeno no-básico, y disminuye la conversión de diaromáticos así como el punto de ebullición promedio de la carga. La concentración de monoaromáticos aumenta con el HDT, pero su conversión disminuye hasta 370 °C, y luego aumenta a 390°C. En los tri y poliaromáticos la conversión aumenta levemente hasta 370 °C y luego disminuye a 390 °C. El efecto del rehidrotratamiento no ejerce casi ninguna influencia en HDS, HDN, o punto de ebullición promedio. Sin embargo es observada una notable transformación adicional de los compuestos aromáticos, principalmente de los compuestos de dos o más anillos.

Tabla 2.1 Conversión de compuestos de azufre, nitrógeno, aromáticos, y punto de ebullición promedio durante el HDT y rehidrotratamiento de un VGO-I.

PROPIEDAD	**VGOH I-350°C**	**VGOH I-370°C**	**VGOH I-390°C**	**RVGOH I 370-350°C**
Azufre Total	88%	94%	98%	98%
Nitrógeno Básico	50%	75%	89%	89%
Nitrógeno No-Básico	51%	73%	87%	88%
Punto ebullición Promedio (°C)	438	434	425	435
Monoaromáticos	-35%	-26%	-32%	-23%
Diaromáticos	53%	51%	41%	68%
Triaromáticos	62%	63%	54%	79%
Poliaromáticos	80%	83%	76%	91%

VGOH-I: Gasóleo de vacío (I) hidrotratado, RVGOH: Gasóleo de vacío (I) rehidrotratado de 370 a 350 °C.

$$\text{Conversión} = \frac{\%\text{peso compuesto } i \text{ en carga} - \%\text{peso compuesto } i \text{ en producto}}{\%\text{peso compuesto } i \text{ en carga}}$$

De igual modo se procedió con un segundo gasóleo de vacío, más pesado que el primero. Se hidrotrató a 370 y 390 °C notando un incremento en la conversión de HDS, HDN y HDA de monoaromáticos con el aumento de la temperatura, mientras que se reducen el punto de ebullición promedio y las conversiones para los demás aromáticos de dos o más

anillos. El efecto del rehidrotratamiento a una temperatura mucho menos severa, es altamente significativo para la conversión de compuestos de azufre, nitrógeno, y aromáticos con dos o más anillos, mientras se mantiene la conversión de monoaromáticos. Esta situación sería benéfica para la selectividad hacia la producción de gasolinas y productos de alto valor agregado en procesos aguas abajo de FCC de una refinería típica [65,128]. El resumen de estos resultados es presentado en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Conversión de compuestos de azufre, nitrógeno, aromáticos, y punto de ebullición promedio durante el HDT y rehidrotratamiento de un VGO-II.

PROPIEDAD	**VGOH II-370°C**	**VGOH II-390°C**	**RVGOH II 390-330°C**
Azufre Total	91%	92%	98%
Nitrógeno Básico	60%	81%	86%
Nitrógeno No-Básico	67%	78%	83%
Punto ebullición Promedio	480	475	479
Monoaromáticos	-23%	-32%	-32%
Diaromáticos	45%	33%	66%
Triaromáticos	56%	48%	75%
Poliaromáticos	76%	52%	89%

VGOH-II: Gasóleo de vacío (II) hidrotratado, RVGOH: Gasóleo de vacío (II) rehidrotratado de 390 a 330 °C.

Con base en un análisis de los anteriores resultados, la opción finalmente elegida de pretratamiento para la carga matriz fue la de un hidrotratamiento a condiciones severas de operación, es decir condiciones operacionales típicas en planta industrial para cargas pesadas, y una temperatura de 380 °C, de tal modo que se elimine la mayor cantidad de heteroátomos pero no se alcance significativamente la reversibilidad de las reacciones de compuestos aromáticos.

En conclusión, un VGO (de origen nafténico/parafínico) severamente hidrotratado servirá de vehículo a los compuestos puros seleccionados para desarrollar experimentos de HDT en planta piloto. Esta carga ha sido denominada carga matriz o VGOH matriz. Junto con este VGOH matriz, y con el propósito de abarcar un mayor rango dentro de los gasóleos de vacío que se producen en una refinería, y de lograr una mejor solubilidad de algunos compuestos puros, un gasóleo de vacío mediano (MVGO) y un gasóleo de vacío liviano (LVGO), sin ningún tratamiento previo, también fueron seleccionados como cargas para mezclar con los diferentes compuestos puros seleccionados e investigar posibles efectos inhibitorios o promotores durante el HDT. Del mismo modo, una base parafinica (BP) como representante de las cargas livianas, fue seleccionada para establecer la posible replicabilidad de los resultados obtenidos con los gasóleos de vacío.

Con el propósito de establecer el comportamiento de las reacciones simultáneas de HDS, HDN y HDA, fueron seleccionadas dos fracciones de vacío: un gasóleo de vacío pesado (VGO) y un fondo de vacío desasfaltado (DMO), cada una de estas cargas fue dividida en cuatro fracciones por destilación fraccionada, y sometidas a HDT. Por otro lado, para conformar emulsiones y analizar el efecto del agua sobre el HDT de fracciones pesadas del petróleo, un fondo de vacío desasfaltado (DMO) fue seleccionado.

Una caracterización fisicoquímica detallada de cada una de las fracciones de vacío empleadas en esta investigación es presentada en la parte experimental de cada capitulo de esta tesis.

2.2 Selección de reactivos

2.2.1 Compuestos puros

Inicialmente, una revisión del estado del arte actual en cuanto a hidrotratamiento con moléculas modelo fue realizada. De esta manera, se obtuvo una base de datos que podría ayudar en la selección de los compuestos puros, para enriquecer la carga matriz. Sin embargo, en literatura no se encontraron trabajos con cargas reales y compuestos puros, probablemente porque resulta más sencillo emplear solventes sintéticos, desde el punto de

vista analítico, y porque las solubilidades son mejor conocidas. En la Tabla 2.3 es presentado un resumen del estado del arte de las investigaciones con moléculas modelo.

Tabla 2.3 Estado del arte en experimentación de HDT empleando moléculas modelo

No	Carga o solvente	Moléculas modelo	Condiciones de operación	Técnicas analíticas	Referencia
1	Pentadecano - Dodecano	DBT, 4MDBT, 4,6 DMDBT, Carbazol, Quinolina	320 °C, 4 Mpa, 0,5-2 h-1	GC-MS FID-GC	Kwak et al. (2001) [129]
2	Decano	4,6 DMDBT, 3,3'Dimetilbifenil, Naftaleno, Tetralina	340°C, 2.9 Mpa	GC-FID	Farag et al. (1999) [17]
3	n-Dodecano (n-C12) o n-Tridecano (n-C13)	Quinolina (NB), Carbazol (NNB). 4,6 DMDBT	300°C, 5 MPa, WHSV: 3-4 h-1, 300 ml/mlH2/oil	GC-MS	Turaga et al. (2003) [130]
4	Dodecano	4,6 DMDBT, Antraceno, Dihidroantraceno, Fenantreno, Fluoreno, Decalina, Acridina y Carbazol	300°K, 5 Mpa	GC-MS GC-FID	Koltai et al. (2002) [63]
5	Dodecano, Heptano	DBT, 2 metil-piridina, 2 metil-piperidina	300-340°C, 5 MPa	GC FID/FPD	Egorova y Prins (2004) [58]
6	Decano	DBT, H2S	340°C, 3 Mpa	GC-FID GC-MS	Farag et al. (2003) [18]
7	Hexadecano/ Xileno 9:1	DBT, Carbazol	320 °C, 5,5 Mpa	GC	Laredo et al. (2003) [131]
8	Dodecano	Acridina, Carbazol y 9 etilcarbazol Butanetiol	355-400°C, 8-10MPa, LHSV: 0,5-2 h-1, 200-800 mL/mL H2/oil	Quimiluminiscencia NMR GCMS	Ferdous et al. (2003) [20]
9	Dodecano	4,6 DMDBT, 3EtilCarbazol	2,65°C, 1,83MPa, WHSV: 2,4, 116 ccH2/cc Oil	GC-MS Quimiluminiscencia	Ho y Nguyen (2004) [132]
10	Hexadecano	Clorobenceno (CB), Quinolina (Q) y Benzotiofeno (BT)	280-350 °C, 4 Mpa	GC-FPD GC-NPD/ECD	Giogia y Murena (1998) [133]

Con base en esa revisión, y teniendo en cuenta otras posibilidades de moléculas que pudieran ser representativas de los gasóleos de vacío, así como la factibilidad tecnico-económica de adquirirlas, se hizo una selección preliminar:

Azufrados: Dibenzotiofeno (DBT), 4 Metil dibenzotiofeno (4 MDBT), y 4,6 Dimetil dibenzotiofeno (4,6 DMDBT).
Nitrógeno No Básico: Carbazol, Carbazoles Sustituidos.
Nitrógeno básico: Quinolina, Acridina.
Mono-aromáticos: Tetralina, Ciclohexil Benceno, Xileno.
Di-aromáticos: Bifenil, Naftaleno, Naftalenos Sustituidos, Antracenos Hidrogenados.
Tri-aromáticos: Antraceno, Fenantreno.
Poli-aromáticos: Pireno, Criseno.

Finalmente, las moléculas puras tenidas en cuenta para enriquecer la carga matriz y llevar a cabo los experimentos de estudio de inhibiciones en VGO's, fueron:

Azufrados: DIBENZOTIOFENO-DBT (>98% Fluka). La química de la HDS de VGO's es esencialmente la química de DBT y DBT alquil-sustituidos, a pesar de que los VGO's pueden contener igual cantidad de benzotiofenos alqui-sustituidos (BT), estos últimos son relativamente de fácil remoción. En literatura: 4 de 10 artículos trabajan con DBT; 5 con DBT sustituidos en las posiciones 4, o 4 y 6; 1 artículo trabaja con BT y otro con Butanetiol. Sin embargo, el precio del 4 y el 4,6 DMDBT es del orden de 20 veces el precio del DBT, y el interés de la investigación no se focaliza en la baja reactividad de estos compuestos.

Nitrógeno No Básico: CARBAZOL-CBZ (>96% Fluka). En literatura 7 de 10 artículos lo emplean para analizar su efecto en la HDS. Carbazol resulta una excelente elección como compuesto modelo de nitrógeno no básico porque es la especie predominante de nitrógeno en destilados medios del petróleo que son difíciles de desulfurizar [134-137].

Nitrógeno básico: ACRIDINA-ACR (>97% Fluka). Es posible que la Acridina (NB) se transforme en Carbazol (NNB). Presenta una estructura similar al DBT y Carbazol. En literatura: 4 artículos la emplean para estudiar inhibición de nitrógeno sobre HDS.

Mono-aromáticos: TETRALINA-TET (>99% Sigma-Aldrich). Es uno de los productos de la hidrogenación del Naftaleno. La reactividad durante HDS del DBT es menor que la del Xileno y la Decalina [138]. CHB es difícil de obtener como reactivo

Di-aromáticos: NAFTALENO-NAF (>98% Aldrich). En literatura: 3 de 7 artículos trabajan con naftaleno como inhibidor de HDS. Los Naftalenos sustituidos son costosos y difíciles de obtener. Bifenil y antracenos hidrogenados son inestables y difíciles de obtener como reactivos.

Tri-aromáticos: ANTRACENO-ANT (>98% Baker). Presenta una estructura similar a las de DBT, Acridina y Carbazol. En literatura dos artículos hacen referencia a su uso para determinar inhibiciones con azufrados.

De igual modo, PIRENO-PIR (>96% Merck) fue obtenido como representante de compuestos *poliaromáticos* para completar las moléculas puras escogidas, y así enriquecer las cargas que serán sometidas a hidrotratamiento.

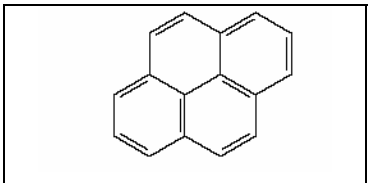
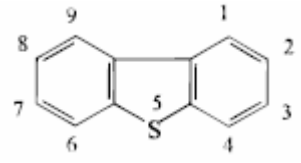
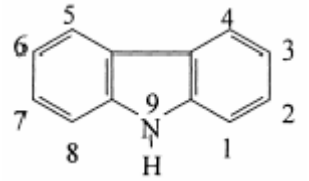
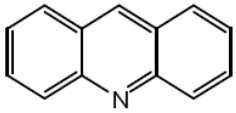
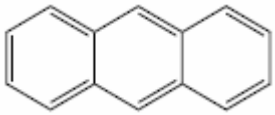
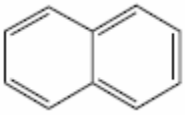
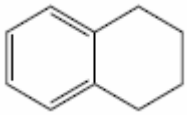
Un esquema con las estructuras de los compuestos puros seleccionados, se presenta en la Figura 2.1.

Agua

En esta investigación, además de los compuestos puros ya mencionados, se ha considerado el empleo de agua como molécula pura, emulsionada con VGO's y DMO's para estudiar el efecto producido durante el proceso de HDT. Este reactivo es relativamente muy novedoso en la literatura de HDT, por cuanto a las fracciones de petróleo suelen retirarle la mayor cantidad de agua posible para evitar problemas técnicos bien conocidos en las refinerías. Algunas investigaciones han desarrollado pruebas de HDT produciendo H_2 *in situ*, por medio de la reacción de agua y CO_2, conocida como *Water Gas Shift Reaction* (WGSR) [139-141]. Sin embargo, información sobre el empleo de agua en las corrientes a HDT es muy limitada. En este caso, una serie de observaciones industriales de la Refinería de

Barrancabermeja (CIB) ha llevado a pensar que la emulsión de agua puede presentar algún efecto positivo sobre las reacciones más importantes de HDT.

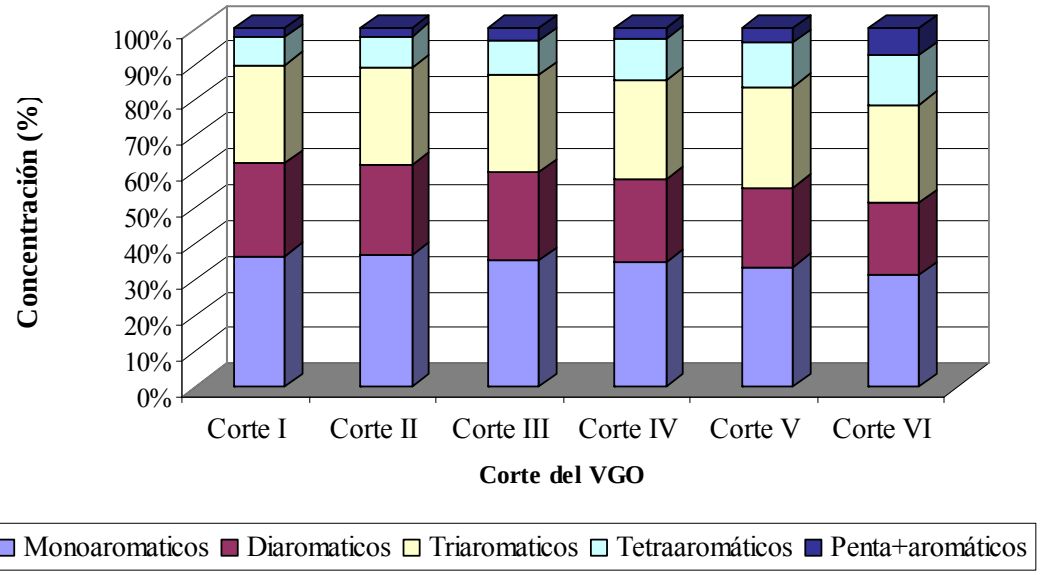
Figura 2.1. Estructuras de los compuestos puros escogidos para enriquecer fracciones pesadas del petróleo

		
	PIRENO	
		
DIBENZOTIOFENO	*CARBAZOL*	*ACRIDINA*
		
ANTRACENO	*NAFTALENO*	*TETRALINA*

Cortes de aromáticos de un VGO

Se planteó la posibilidad de emplear cortes de un VGO donde se pudieran concentrar familias de aromáticos para enriquecer la carga matriz y hacer seguimiento a las transformaciones de familias de aromáticos reales durante el HDT. Inicialmente se obtuvieron, por destilación fraccionada y distribuidos uniformemente en el rango de ebullición, seis cortes de un mismo VGO, que fueron separados en saturados y aromáticos mediante extracción liquido-líquido. Sin embargo, no fue posible por estos medios, obtener fracciones concentradas en alguna familia de aromáticos, y fue decidido no emplear estos cortes para adicionar a la carga matriz. La distribución porcentual de familias aromáticas para cada uno de los seis cortes es presentada en la Figura 2.2.

Figura 2.2 Distribución de familias de aromáticos en los seis cortes de un VGO



2.3 Planta piloto de hidrotratamiento

Todas las pruebas de hidrotratamiento se realizaron en una planta piloto, propiedad del Instituto Colombiano del Petróleo, Ecopetrol-ICP, y cuyo esquema se observa en la Figura 2.3. La unidad piloto consiste básicamente de una sección de carga, una de reacción, una de productos y una de gases. La carga entra precalentada y mezclada con hidrogeno puro por la parte inferior del reactor, mientras que los productos se dirigen a un separador de alta temperatura y presión. Los efluentes líquidos se dirigen a un colector final de producto, mientras que los gases son liberados luego de pasar por un sistema de limpieza. El reactor principal opera de manera isotérmica, posee una longitud de 73.5 cm y un diámetro interno de 1.9 cm, y fue cargado con una combinación de catalizadores comerciales de $NiMo/\gamma Al_2O_3$, de forma trilobular, y en su tamaño original (1.8 mm de diámetro equivalente por 4.1 mm de longitud), mezclado con partículas esféricas de material inerte (SiC) con el propósito de mejorar el patrón de flujo y ayudar a alcanzar condiciones isotérmicas. Un esquema del reactor principal de la planta piloto se presenta en la Figura 2.4.

Figura 2.3 Esquema de la planta piloto de hidrotratamiento.

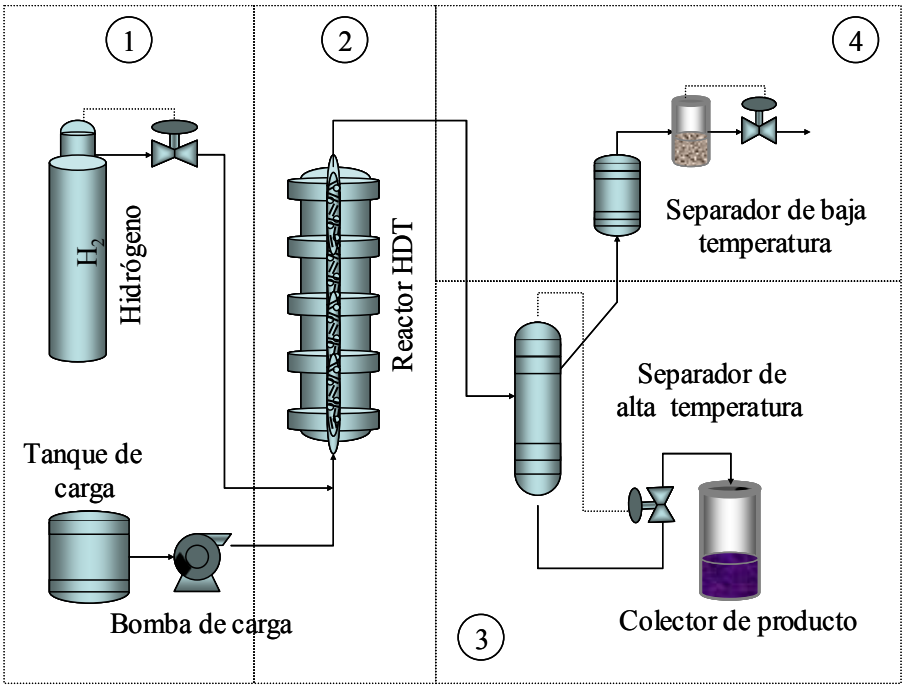
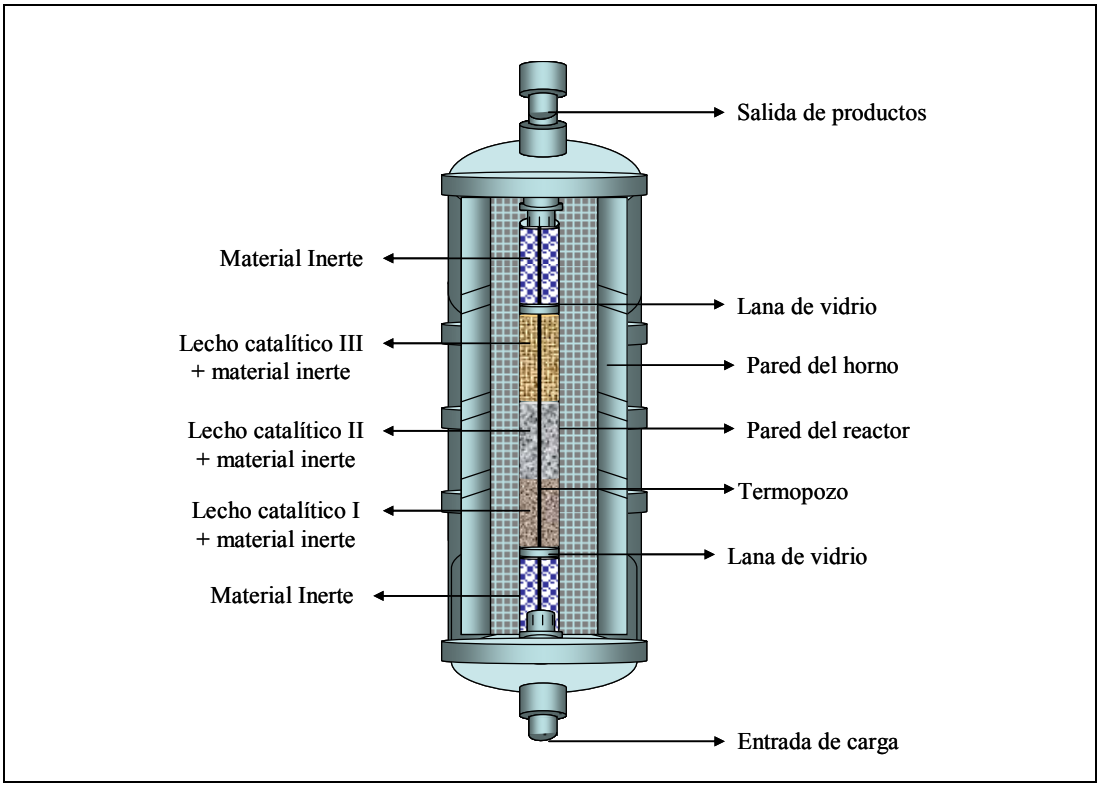


Figura 2.4 Esquema del reactor principal de la planta piloto de hidrotratamiento.



2.3.1 Sulfurización del catalizador

Una vez cargado el catalizador junto con el diluyente, el lecho es sulfurizado in-situ mediante un procedimiento que incluye un barrido con nitrógeno a 120 °C, y velocidad espacial de 2 h^{-1} (LSHV), seguido por la humectación del catalizador con hidrógeno a 150 °C y hasta alcanzar la presión de trabajo (10-11 MPa aprox.). Posteriormente es adicionado ACPM a una velocidad espacial de 2 h^{-1} y ajustado la relación de flujo de hidrogeno a flujo de carga en 250 (vol/vol) durante al menos 6 horas, luego de lo cual es adicionado ACPM mezclado con el agente sulfurizante, dimetil-disulfuro-DMDS [142] en una concentración de 2.5% en peso mientras es elevada la temperatura a razón de 30 °C/h y hasta alcanzar la temperatura aproximada de operación (350-370 °C). Esta activación toma al menos 5 horas más, una vez que se ha alcanzado la temperatura final. Finalmente, la actividad catalítica es estabilizada, usando una carga pesada por un periodo aproximado de cuatro días, o cuando los resultados analíticos muestran conversiones estables para compuestos de azufre y de nitrógeno. La experimentación es desarrollada luego de estabilizar el catalizador. Los productos de reacción son recogidos a intervalos de 20 horas, teniendo precaución de dejar estabilizar la planta por las primeras 8 horas.

2.3.2 Condiciones de Operación

Se han considerado como condiciones normales de operación: 350 °C de temperatura, 10 MPa de presión, 1,1 h^{-1} de velocidad espacial (LHSV), y 6.24 de relación H_2/carga; mientras que un incremento de temperatura superior a 370 °C, manteniendo las demás condiciones, ha sido considerado como condición severa de operación.

2.4 Técnicas Analíticas

La necesidad de procesar crudos pesados en las refinerías, ha mostrado los requerimientos de emplear técnicas analíticas cada vez más precisas, sin embargo, entre más pesada sea la carga, más compleja es su composición, más compuestos refractarios se encuentran presentes, y por tanto menos exacta es la caracterización química.

Conocer de una manera precisa y detallada las distribuciones de compuestos aromáticos, azufrados y nitrogenados durante el hidrotratamiento, permite hacer un mejor seguimiento al consumo de hidrógeno en las plantas industriales, a la vez que permite desarrollar mejores modelos, obtener un conocimiento más profundo de los cambios químicos que se suceden, y por tanto reconocer, entender y resolver algunos de los problemas que se presentan en las unidades industriales [70,71,143]. Sin embargo, obtener esta información no es una tarea sencilla, debido a la alta complejidad química de las fracciones del petróleo, que aumenta con el peso molecular. Técnicas analíticas tales como cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas (GC-MS) para cargas livianas [20,132,143,144], cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC), o espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS) para fracciones medias y pesadas del petróleo [71,145,146], han servido para detectar familias de aromáticos con alta precisión. Más recientemente la resonancia magnética nuclear viene siendo empleada para obtener información más detallada de cargas aún más pesadas [147-149]. Pero un seguimiento detallado de las reacciones simultáneas que se suceden durante el HDT de fracciones del petróleo requiere de una adecuada combinación de técnicas analíticas.

Una revisión de los métodos actuales disponibles para el seguimiento de reacciones de HDS, HDN, HDA, HDM, HO, y HCK fue organizada y es presentada en la Tabla 2.4. [29,150,151].

Una revisión de 21 artículos de la literatura que se relacionan con las técnicas analíticas empleadas en el análisis de transformaciones durante el HDT de fracciones del petróleo, es resumida en la Tabla 2.5.

En general, se puede concluir que existen pocos trabajos donde se emplean cargas reales pesadas para hacer seguimiento a reacciones de HDT y aplican las técnicas analíticas mencionadas previamente. Las cargas para estudiar reacciones de HDT a las cuales se les adicionan moléculas sonda, son preferencialmente cargas sintéticas. La técnica analítica más empleada para analizar cargas reales y sintéticas es GC-MS. Para cargas sintéticas,

también se emplea GC-FID. NMR viene siendo empleada cada vez más para el análisis de las fracciones pesadas del petróleo, aunque la información que suministra es muy limitada, y en algunos casos, de difícil interpretación.

Tabla 2.4. Caracterización para análisis durante HDT de fracciones del petróleo

REACCIÓN	ANÁLISIS	MÉTODOS DISPONIBLES
HDS	Azufre total	Lámpara (ASTM D-1266, MB-327), bomba (ASTM 129, MB-106), LECO (ASTM D-1552, UOP 380, MB 902), LECO SC132 (UOP 864), Níkel-Raney (UOP 357), fluorescencia de rayos X (ASTM D-2622, UOP 83), Houston (ASTM D-4045), Horiba (ASTM D-4292-02)
HDN	Nitrógeno total	Kjeldakl (ASTM D-3228, UOP-384, Petrobras N-11879), Quimiluminiscencia (ASTM D-4629)
	Nitrógeno básico	Titulación potenciométrica en medio acuoso, UOP-269
HDA	Contenido de mA, dA y pA.	Espectrometría UV-Vis
	Aromáticos totales	FIA (ASTM D-1319)
	Grado de aromaticidad	Punto de anilina(1) (ASTM D-611)
	Carbono aromático, nafténico y parafínico	Método n-d-M(2) (ASTM D-3238) -Indice de refracción, n: ASTM D-1218, D-1747 -Densidad, d: ASTM D-1480, 1217, 941, 1298, 4052 Masa molecular, M: (estimada con viscosidades a dos temperaturas ASTM D-2502, y destilación ASTM D-86)
HDM	Contenido de metales	Espectrofotometría de absorción atómica. ASTM D-5863
HO	Medida de insaturación de olefinas	Número de Bromo(3) (ASTM D-1159-98, MB-811)
HCK	Destilación	ASTM D-86, ASTM D-1160, Destilación simulada-SimDis (ASTM D-2887, D-5840)

HDS: hidrodesulfurización, HDN: hidrodesnitrogenación, HDA: hidrodesaromatización, HDM: hidrodesmetalización, HO: hidrogenación de olefinas, HCK: hidrocraqueo.

(1) Punto de anilina: temperatura en que volúmenes iguales de anilina y muestra son completamente miscibles.
(2) Método n-d-M: Evaluación por medio de índice de refracción, densidad, y viscosidad
(3) Número de Bromo: gramos de bromo que reaccionan con 100g de muestra a cond. de ensayo.

Tabla 2.5. Estado del arte en técnicas analíticas para el HDT de fracciones del petróleo

Tipo de Carga	Técnica Analítica:	Empleo en investigación	
Solvente (Decano, dodecano, hexadecano, etc)	**GC-MS / GC-FID**	**30%**	
	GC-MS	20%	
	GC-FID	30%	
	GC-MS / NMR	10%	
	Total de Artículos:		**10**
Carga Real (SRGO, LCO, MCO, LVGO)	**GC-MS**	**70%**	
	GC-SCD	25%	
	GC-AED	15%	
	Total de Artículos:		**11**

GC: Gas chromatograph, MS: Mass Spectrometer, FID: Flame Ionization Detector, AED: Atomic Emission Detector, SCD: Sulfur Chemiluminescence Detector, NMR: Nuclear Magnetic Resonance.

Una vez efectuada una revisión de la literatura para estudiar las transformaciones durante el hidrotratamiento de cargas reales (Altgelt y Boduzinski, 1994; Fafet y Magné-Drisch, 1995; Baldrich y Novoa 1995; Baldrich et al., 1995, ; Fisher et al, 1989; Garcia et al., 2002; Nylen et al., 2004; Shin et al, 2000) una selección final fue hecha: espectroscopía ultra violeta-visible para determinar familias de aromáticos en todas las cargas, resonancia magnética nuclear (RMN) para contenido total de aromáticos y otras transformaciones, destilación simulada (SimDis) para observar cambios en puntos de ebullición, y diferentes métodos estándar (ASTM) para obtener contenidos de azufre total, nitrógeno básico, nitrógeno total, carbono e hidrógeno elementales, carbón conradson, metales, y agua, cuando fuese necesario.

3. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO SIMULTÁNEO DE COMPUESTOS DE AZUFRE, NITRÓGENO Y AROMÁTICOS DURANTE EL HIDROTRATAMIENTO DE FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO SOBRE CATALIZADORES DE NiMo/γAl_2O_3.

3.1 Resumen

El propósito de este capítulo es analizar los comportamientos simultáneos de compuestos de azufre, nitrógeno básico, nitrógeno no-básico, y familias de aromáticos, durante el hidrotratamiento catalítico de cargas reales. Un gasóleo de vacío (VGO) y un fondo de vacío (DMO) por separado fueron divididos, de acuerdo con el punto de ebullición, en cuatro cortes, y sometidos a hidrotratamiento en planta piloto empleando condiciones cercanas a las industriales y una combinación de catalizadores de NiMo/γAl_2O_3.

3.2 Introducción

El papel de los procesos de HDT en los esquemas de refinería ha crecido en importancia durante los últimos años, debido al uso de cargas cada vez más pesadas, en un ambiente de precios elevados y reservas internacionales de crudos livianos decreciente[82]. Además, las modernas tendencias en HDT son no solamente reducir los compuestos de azufre (HDS) y de nitrógeno (HDN), sino hidrogenar parcialmente los compuestos aromáticos (HDA), con el propósito de formar moléculas aromático-nafténicas que puedan ser transformadas a alquil-aromáticos y otros compuestos deseables en procesos subsecuentes como los de craqueo catalítico fluidizado [138].

Los tres procesos principales (HDS, HDN y HDA) han sido separadamente tema de muchas investigaciones, y por tanto muchas conclusiones parecen claras para los científicos [26,64,81,152]. Sin embargo, pocos trabajos han sido publicados en cuanto a las reacciones simultáneas llevadas a cabo en cargas reales y pesadas del petróleo, a condiciones de proceso similares a las empleadas en la industria. Para responder a esta situación, el presente capítulo trata con el estudio de varios aspectos relacionados con la hidrogenación conjunta de compuestos de azufre, nitrógeno, y aromáticos, mediante el hidrotratamiento de

fracciones pesadas del petróleo en planta piloto y usando técnicas analíticas como resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopía UV-VIS, y diferentes métodos estandarizados ASTM para el seguimiento fisicoquímico de las transformaciones ocurridas.

3.3 Parte experimental y metodología

Un gasóleo de vacío (VGO) y un fondo desmetalizado (DMO) fueron seleccionados como cargas principales. Por destilación fraccionada, cada uno de los alimentos fue dividido en cuatro fracciones (de menor a mayor), y cada fracción fue apropiadamente analizada y sometida al proceso de hidrotratamiento, a temperaturas de 330, 350 y 370 °C, presión de 10 MPa, velocidad espacial (LHSV) de 1.1 h^{-1}, y relación H_2/carga de 6.24. La metodología empleada es mostrada en la Figura 3.1, mientras que las propiedades de fracciones y cargas son presentadas en la Tabla 3.1. El hidrotratamiento de la carga completa (VGO o DMO sin fraccionar) fue denominado "Ruta Directa", mientras que el hidrotratamiento de los cortes fue denominado "Ruta Indirecta".

3.4 Resultados y discusión

3.4.1 Caracterización de cargas

En general, los fondos de vacío (DMO) son considerados residuos de la destilación al vacío, por lo que estas cargas suelen ser más pesadas que los gasóleos obtenidos de esta misma destilación. Un análisis de las principales propiedades fisicoquímicas a lo largo de los cuatro cortes de cada una de las dos cargas seleccionadas es descrito en los siguientes párrafos. Los datos obtenidos a partir de balances de masa, para calcular las propiedades fisicoquímicas de las cargas completas, están en muy buen acuerdo con los valores experimentales medidos. Los errores fueron de 0.9% para VGO y de 1.2% para DMO.

3.4.1.1 SimDis (destilación simulada)

El VGO destila entre 200 y 700 °C, mientras que el DMO destila entre 210 y 720 °C. Cada corte superior resulta más pesado que los cortes previos, a pesar que para los últimos cortes solamente fue posible destilar 82% para el VGO, y 87% para el DMO.

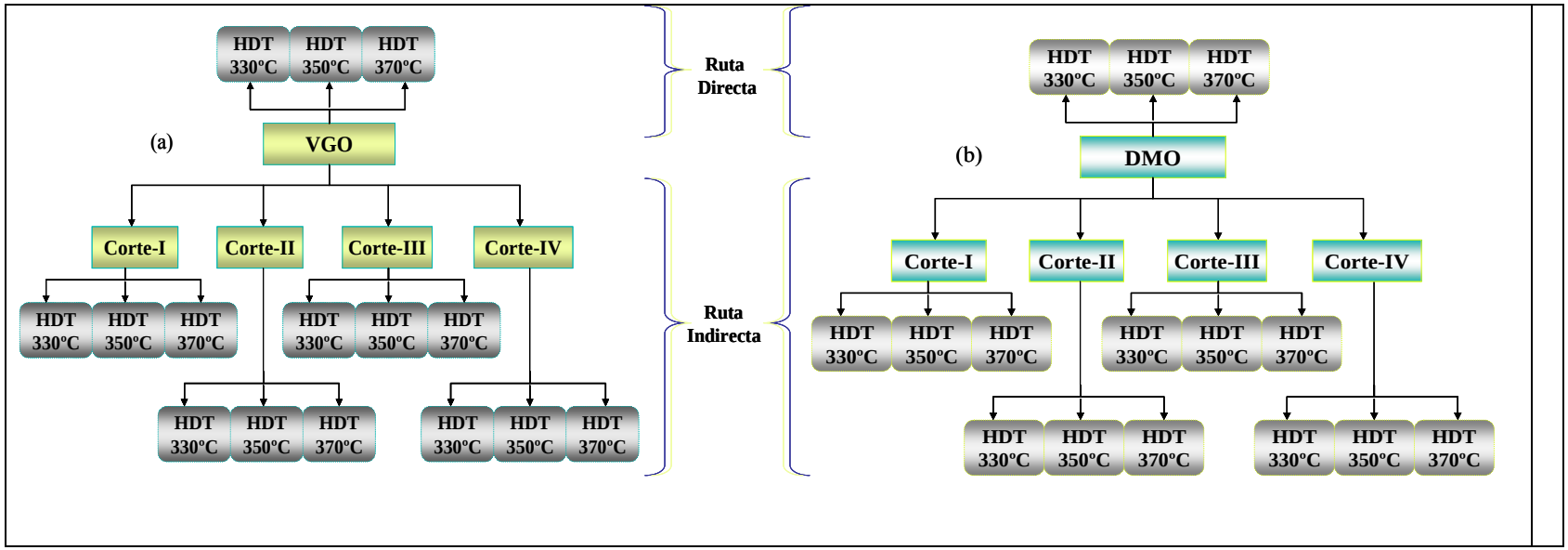


Figura 3.1. Metodología propuesta para hidrotratamiento de cortes de VGO (a) y DMO (b)

Tabla 3.1. Propiedades fisicoquímicas de cargas y cortes

Gasóleo de vacío-VGO, fondo de vacío-DMO, % p: porcentaje en peso

	Unid.	VGO	VGO-CI	VGO-CII	VGO-CIII	VGO-CIV	DMO	DMO-CI	DMO-CII	DMO-CIII	DMO-CIV
Fracción	% p	100	14.5	59.1	10.8	15.6	100	8.8	7.2	18.8	65.2
Punto de ebullición del corte	°C		IBP-371	371-482	482-510	510-FBP		IBP-482	482-510	510-543	543-FBP
PRUEBAS ESTANDAR											
Densidad a 15ºC	g/mL	0.9185	0.889	0.9153	0.9355	0.9573	0.9598	0.9335	0.9487	0.9499	0.9689
API	º	22.5	27.6	23	19.7	16.2	15.8	20	17.6	17.4	14.5
Índice de refracción a 70ºC	N/A	1.491	1.473	1.488	1.501	1.5181	1.5167	1.5017	1.5084	1.5093	1.5099
Azufre (S)	ppm	8050	5600	7500	9400	12400	13630	10500	13300	14600	14600
Nitrógeno Total	ppm	1546	467.1	1238	2240	3136	3913	1694	2624	3008	4593
Nitrógeno Básico	ppm	490	140	420	690	930	1150	540	820	950	1350
S/Nt	N/A	0.52	1.20	0.61	0.42	0.40	0.35	0.62	0.51	0.49	0.32
Nt/Nb	N/A	3.16	3.34	2.95	3.25	3.37	3.40	3.14	3.20	3.17	3.40
AROMÁTICOS											
Mono-aromáticos	% p	4.56	5.11	4.56	4.28	4.15	4.65	5.03	5.06	4.77	4.37
Di-aromáticos	% p	3.73	5.4	3.58	3.09	2.99	3.47	7.37	3.78	3.23	2.91
Tri-aromáticos	% p	3.98	3.38	4.32	4.07	3.85	3.71	4.57	4.77	3.91	3.45
Poly-aromáticos	% p	2.98	0.78	2.31	3.47	6.53	5.35	2.79	3.8	3.87	6.68
TIPO DE HIDRÓGENO (H-RMN)											
Tetra	% p	0.145	0.05	0.13	0.17	0.27	0.177	0.057	0.149	0.149	0.205
Tri-Tetra	% p	0.519	0.30	0.50	0.57	0.76	0.560	0.40	0.55	0.50	0.60
Di-Tri-Tetra	% p	2.868	3.21	2.73	2.74	3.16	2.774	4.18	2.93	2.59	2.62
Mono	% p	1.778	1.73	1.73	1.86	1.95	2.009	2.04	1.99	2.07	1.99
CH, CH2 alfa	% p	4.889	4.68	4.75	4.86	5.63	0.000	0.00	0.00	0.00	0.00
CH3 alfa	% p	1.910	2.49	1.80	1.75	1.90	0.016	0.18	0.00	0.00	0.00
alfa olefínico	% p	1.319	1.17	1.28	1.33	1.60	5.846	7.81	5.77	5.29	5.75
CH, CH2, beta HyAr	% p	3.660	3.32	3.62	3.64	4.14	2.103	2.63	2.15	2.44	1.93
CH, CH2 beta y + (cadenas)	% p	57.35	54.19	57.78	57.47	58.55	1.81	1.71	1.57	1.68	1.89
CH3 gamma y +	% p	25.54	28.78	25.67	25.61	22.02	3.70	3.24	3.92	3.52	3.79
Total H_2 Aromatico	N/A	5.32	5.29	5.10	5.34	6.14	5.52	6.68	5.62	5.31	5.41

El punto de ebullición promedio para el VGO fue de 435 °C, mientras que para el DMO fue de 575 °C. A medida que el corte del VGO y del DMO se incrementa, el punto de ebullición promedio también incrementa en 70 °C aprox. En las Figuras 3.2 y 3.3 son presentadas las distribuciones de los compuestos para cada corte en el VGO y DMO, con base en los resultados arrojados por la destilación simulada (distribución de puntos de ebullición)

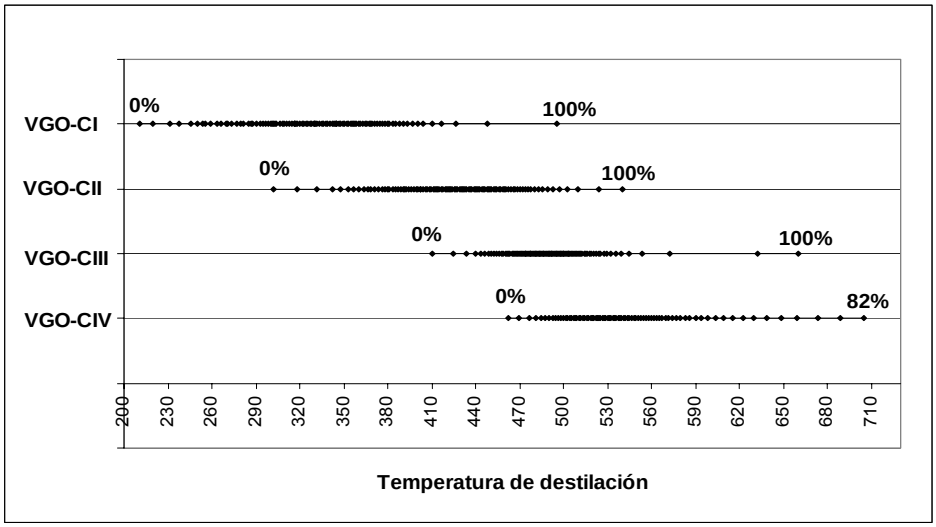


Figura 3.2. Representación de los puntos de ebullición en los cuatro cortes del VGO, con base en datos de destilación simulada (SimDis.)

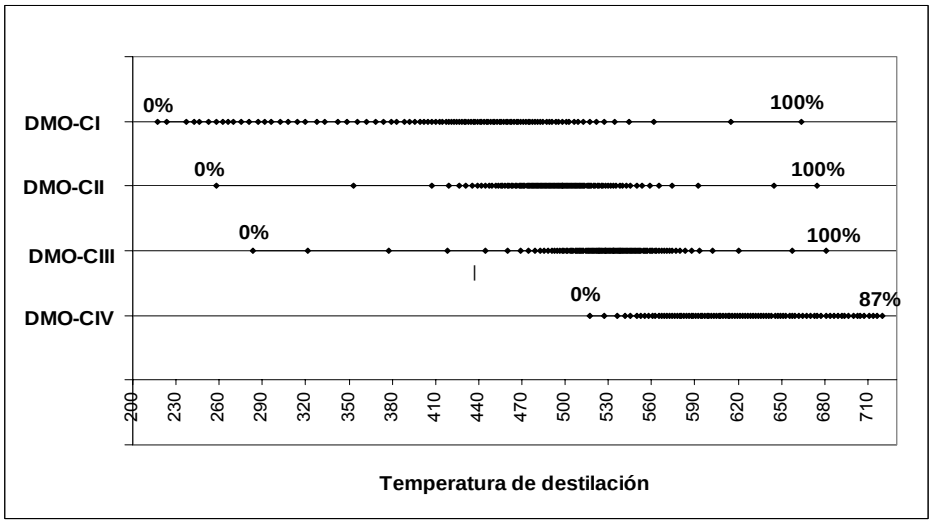


Figura 3.3. Representación de los puntos de ebullición en los cuatro cortes del DMO, con base en datos de destilación simulada (SimDis.)

3.4.1.2. Distribución de compuestos de azufre (S), nitrógeno básico (Nb) y no-básico (Nnb)

En este trabajo, los contenidos de S, Nb y Nnb incrementan a medida que incrementa el corte (corte I → corte II → corte III → corte IV). Sin embargo, Nb y Nnb incrementan en mayor proporción con respecto al contenido de azufre. Algunos patrones para distribución de contenido de azufre han sido reportados por Amorelly et al.[153], y más recientemente por Ancheyta et al.[154], trabajando con cargas de diferentes naturalezas. En la Figura 3.4 los comportamientos comparativos normalizados para los contenidos de S, Nb y Nnb en los cortes del VGO y DMO, son presentados.

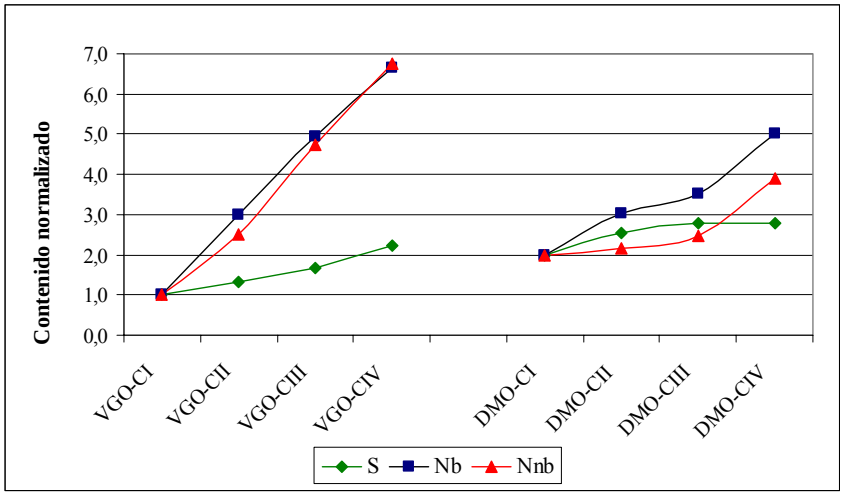


Figura 3.4. Comportamientos comparativos y normalizados para los contenidos de S, Nb y Nnb en los cortes del VGO y DMO

3.4.1.3 Contenido de aromáticos

El contenido total de aromáticos, con base en la técnica de UV-VIS, varía entre 14.5 y 17.5% en las cargas seleccionadas, sin embargo el contenido de aromáticos en el DMO resulta un 15% más alto que en el VGO. A medida que el corte incrementa, los contenidos de monoaromáticos (MA) y diaromáticos (DA) incrementan, mientras que los triaromáticos (TA) y poliaromáticos (PA) disminuyen, tanto para el VGO como para el DMO. En General, a relación (MA+DA)/(TA+PA) disminuye a medida que el corte es mayor, como puede ser observado en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Relación (MA+DA)/(TA+PA) para cortes del VGO y del DMO.

Carga	*Corte I*	*Corte II*	*Corte III*	*Corte IV*
VGO	2,5	1,2	1,0	0,7
DMO	1,7	1,0	1,0	0,7

Por otro lado, la gravedad API disminuye un promedio de 15% a medida que el corte se hace más pesado en el VGO, y un 10% en el DMO, mientras que el índice de refracción aumenta en promedio un 1.0% con el corte para el VGO, y 0.2% para el DMO.

3.4.1.4 Correlaciones establecidas en las cargas

Cada una de las once propiedades fisicoquímicas medidas (Tabla 3.1) fueron correlacionadas entre si, para el VGO y el DMO separadamente, con el propósito de encontrar posibles correlaciones entre sus propiedades. Luego de evaluar todas las posibles alternativas, fue encontrado que una función lineal correlacionaba satisfactoriamente los contenidos de azufre con los contenidos de nitrógeno para los cuatro cortes del VGO, así como el contenido de nitrógeno básico con el contenido de nitrógeno no-básico tanto en el VGO como en el DMO. Estos comportamientos son presentados en las Figuras 3.5 y 3.6. Para el DMO, sin embargo, el corte más pesado (DMO-CIV) contiene la mayoría del nitrógeno de la carga total (78%), y la correlación lineal para azufre vs nitrógeno, solamente aplica para los cortes I, II y III, como se observa en la Figura 3.7.

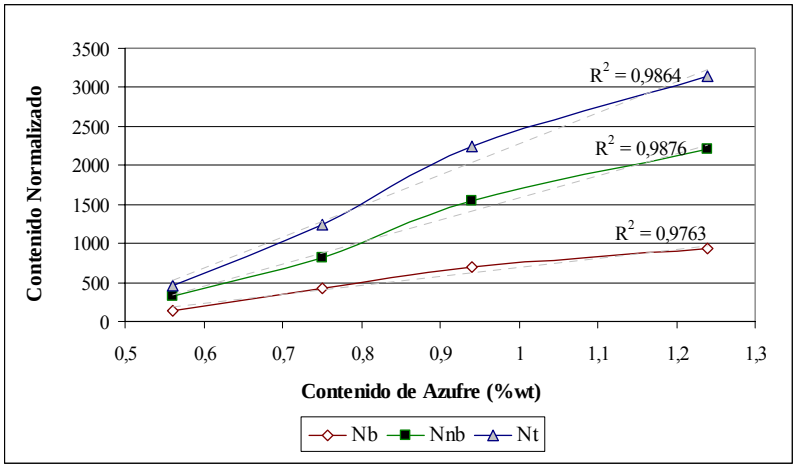


Figura 3.5. Correlaciones lineales para contenido de azufre vs. contenido de nitrógeno en los cuatro cortes del VGO (-◊-Básico, -■- no básico, -△-total)

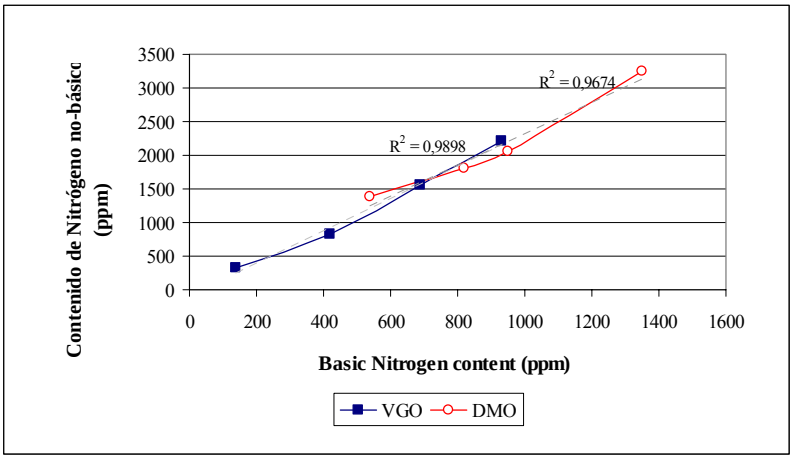


Fig. 3.6. Correlaciones lineales para contenido de nitrógeno básico vs. nitrógeno no-básico en VGO y DMO.

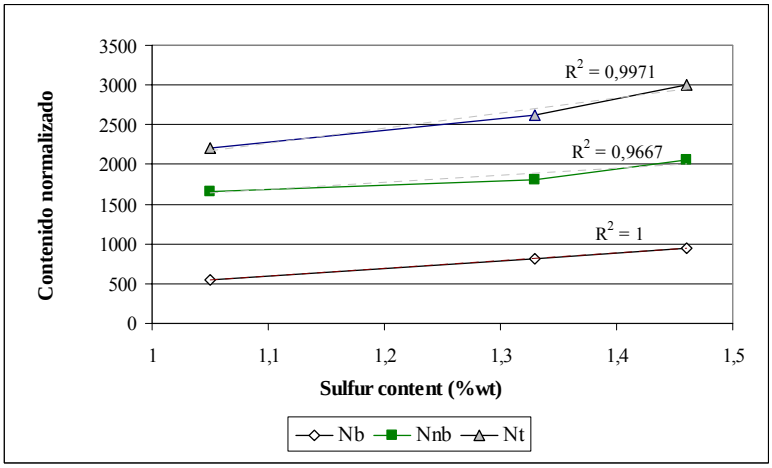


Figura 3.7. Correlaciones lineales para contenido de azufre vs. contenido de nitrógeno en los primero tres cortes del DMO (-◊-Básico, -■- no básico, -Δ-total)

Con el propósito de confirmar esta observación, un gasóleo de vacío medio (MVGO) con una menor relación azufre a nitrógeno (S/Nt = 0.08) pero más alta relación de nitrógeno total a nitrógeno básico (Nt/Nb = 28.12), comparado con el VGO y DMO originales, fue seleccionado, dividido en seis fracciones por destilación fraccionada, y entonces analizados apropiadamente los contenidos de S, Nb y Nnb. Los resultados muestran un coeficiente de correlación lineal (R^2) de 0.994 y 0.999 para las funciones que relacionan azufre vs. nitrógeno total, y nitrógeno básico vs. nitrógeno no-básico, respectivamente (los datos totales de esta prueba son presentados en los anexos A.1 y A.2, al final de este

documento). De acuerdo con estas observaciones, es posible concluir que el contenido de nitrógeno puede ser usado para determinar la reactividad de diferentes fracciones pesadas del petróleo. Esta consideración puede ser útil para seleccionar o mezclar cargas, para modelar los procesos, hacer experimentación con base en compuestos modelo, interpretar datos cinéticos, etc.

3.4.2 Hidrotratamiento de las cargas

Con base en los resultados obtenidos, es evidente que el proceso de hidrotratamiento produce una transformación y redistribución de muchos compuestos dentro de la carga. Bajo las condiciones operacionales empleadas en esta investigación, densidad, índice de refracción, punto de ebullición promedio, peso molecular promedio, así como los contenidos de azufre, metales, nitrógeno básico, nitrógeno total, diaromáticos, triaromáticos y poliaromáticos, disminuyen con el hidrotratamiento; mientras que los contenidos de saturados y de monoaromáticos incrementan con el proceso. Los resultados analíticos para las muestras hidrotratadas a las tres temperaturas escogidas (330, 350 y 370 °C) son presentados en las Tablas 3.3 y 3.4 para VGO y DMO, respectivamente.

3.4.2.1 Destilación Simulada (SimDis)

Para todos los cortes, fue observada una disminución más marcada en el punto de ebullición promedio cuando el hidrotratamiento se llevaba a cabo a menores temperaturas. Probablemente debido a las reacciones de condensación de aromáticos que se pueden suceder a medida que aumenta la temperatura en el proceso. Los puntos de ebullición promedio para el VGO hidrotratado, disminuyeron en 3.0, 5.5 y 8.0 °C a 330, 350 y 370 °C, respectivamente; mientras que para los cortes del DMO hidrotratados, disminuyeron 9.0, 6.5, y 5.0 °C a 330, 350 y 370 °C, respectivamente, indicando que en el DMO el aumento de temperatura logra llevar a cabo reacciones reversibles de aromáticos policondensados.

3.4.2.2 Conversiones de azufre (S), nitrógeno básico (Nb), y nitrógeno no-básico (Nnb)

Generalmente la conversión es definida como sigue:

Tabla 3.3. Propiedades fisicoquímicas para los cortes hidrotratados del VGO (VGOH)

		CUT I				CUT II				CUT III				CUT IV			
		VGO	**330ºC**	**350ºC**	**370ºC**	**VGO**	**330ºC**	**350ºC**	**370ºC**	**VGO**	**330ºC**	**350ºC**	**370ºC**	**VGO**	**330ºC**	**350ºC**	**370ºC**
Fracción	% p	14.5				59.1				10.8				15.6			
95% Punto de ebullición del corte (80% corte IV)	°C	404	401	399	391	493	489	490	484	539	529	527	525	689	652	642	648
PRUEBAS ESTÁNDAR																	
Densidad a 15 ºC	g/mL	0.889	0.884	0.8878	0.8874	0.9153	0.9069	0.9048	0.9023	0.9355	0.9213	0.9189	0.9142	0.9573	0.9409	0.9346	0.9298
API	º	27.6	27.7	27.8	27.9	23.0	24.4	24.8	25.2	19.7	22.0	22.6	23.2	16.2	18.8	19.8	20.6
Índice de Refracción a 70 ºC	N/A	1.4731	1.4715	1.4704	1.4697	1.4883	1.4825	1.4809	1.4788	1.501	1.4914	1.490	1.4862	1.5181	1.5055	1.5007	1.4972
Azufre (S)	ppm	5600	1800	1200	1000	7500	2800	1800	1100	9400	3400	2100	1100	12400	3400	2600	1500
Nitrógeno Total (Nt)	ppm	467.1	527.5	353.2	411.1	1238	980.5	547.9	932.9	2240	2001	1198	1293	3136	2509	2159	2247
Nitrógeno Básico (Nb)	ppm	140	300	260	210	420	510	430	330	690	690	580	440	930	880	720	570
AROMÁTICOS																	
Mono-aromáticos	% p	5.11	7.63	9.53	10.04	4.56	5.32	5.95	5.76	4.28	4.93	5.26	4.88	4.15	4.53	4.76	4.55
Di- aromáticos	% p	5.40	2.90	1.95	1.71	3.58	2.56	2.08	1.87	3.09	2.43	2.03	1.74	2.99	2.36	1.98	1.77
Tri- aromáticos	% p	3.38	2.05	1.64	1.34	4.32	2.60	2.19	1.83	4.07	2.84	2.24	2.08	3.85	2.78	2.28	2.17
Poli- aromáticos	% p	0.78	0.34	0.22	0.12	2.31	1.23	1.34	0.78	3.47	2.11	1.98	1.37	6.53	4.43	4.24	3.29
TIPOS DE HIDRÓGENO		**^{1}H-RMN**															
Tetra	% p	0.051	0.066	0.034	0.031	0.134	0.096	0.093	0.093	0.174	0.159	0.138	0.121	0.267	0.212	0.214	0.193
Tri-Tetra	% p	0.305	0.240	0.147	0.029	0.504	0.348	0.299	0.281	0.575	0.458	0.413	0.350	0.762	0.589	0.548	0.489
Di-Tri-Tetra	% p	3.21	2.15	1.60	1.65	2.73	1.98	1.63	1.53	2.74	2.04	1.88	1.56	3.16	2.40	2.02	1.77
Mono	% p	1.73	2.60	2.72	2.89	1.73	1.99	2.08	2.07	1.86	1.89	1.91	1.85	1.95	1.98	1.96	1.82
CH. CH2 alfa	% p	4.68	5.20	5.14	5.16	4.75	4.04	3.99	3.94	4.86	4.36	3.99	3.40	5.63	4.76	4.34	3.93
CH3 alfa	% p	2.49	3.08	3.78	3.42	1.80	2.15	2.28	2.26	1.75	1.86	1.92	1.87	1.90	1.84	1.82	1.69
alfa olefínico	% p	1.17	1.42	1.53	1.43	1.28	1.17	1.27	1.29	1.33	1.31	1.24	1.19	1.60	1.42	1.44	1.41
CH. CH2. beta HyAr	% p	3.32	3.88	4.00	4.36	3.62	3.22	3.42	3.50	3.64	3.51	3.43	3.05	4.14	3.63	3.34	3.26
CH. CH2 beta y +cadenas	% p	54.19	53.47	53.56	52.32	57.78	58.50	58.62	58.88	57.47	59.49	60.09	61.01	58.55	60.44	61.07	62.21
CH3 gamma y +	% p	28.78	27.75	27.32	28.60	25.67	26.49	26.32	26.16	25.61	24.91	25.01	25.60	22.02	22.73	23.24	23.23
Total H_2 Aromático	N/A	5.29	5.06	4.50	4.60	5.10	4.42	4.10	3.98	5.34	4.55	4.33	3.88	6.14	5.18	4.74	4.27

Tabla 3.4. Propiedades fisicoquímicas para los cortes hidrotratados del DMO (DMOH)

			DMOH CUT I				DMOH CUT II				DMOH CUT III				DMOH CUT IV		
		DMO	**330ºC**	**350ºC**	**370ºC**	**DMO**	**330ºC**	**350ºC**	**370ºC**	**DMO**	**330ºC**	**350ºC**	**370ºC**	**DMO**	**330ºC**	**350ºC**	**370ºC**
Fracción	% p	8.8				7.2				18.8				65.2			
95% Punto de ebullición del corte (80% corte IV)	°C	522	500	503	497	554	539	545	547	583	565	563	564	700	683	690	676
PRUEBAS ESTÁNDAR																	
Densidad a 15 ºC	g/mL	0.9335	0.9227	0.9188	0.9156	0.9487	0.9398	0.9374	0.9353	0.9499	0.9415	0.9388	0.936	0.9689	0.9565	0.9518	0.9463
API	º	20.0	21.8	22.4	23.0	17.6	19.0	19.4	19.7	17.4	18.7	19.1	19.6	14.5	16.4	17.1	17.9
Índice de Refracción a 70 ºC	N/A	1.5017	1.4943	1.491	1.4888	1.5084	1.5028	1.5009	1.4996	1.5093	1.5037	1.502	1.50	1.5102	1.5044	1.5026	1.5006
Azufre (S)	ppm	10500	4100	2300	1300	13300	5200	4100	2000	14600	5300	4700	2000	14600	6800	4800	2500
Nitrógeno Total (Nt)	ppm	2204	2113	2014	1694	2624	2872	2694	2661	3008	2946	2868	2711	4593	4119	3560	3610
Nitrógeno Básico (Nb)	ppm	540	950	960	930	820	1080	1040	960	950	1150	1090	960	1350	1380	1320	1200
AROMÁTICOS																	
Mono-aromáticos	% p	5.03	7.95	9.21	10.06	5.06	5.68	6.01	6.38	4.77	5.35	5.80	5.93	4.37	4.77	5.03	5.12
Di- aromáticos	% p	7.37	5.81	3.78	3.39	3.78	3.19	2.77	2.52	3.23	2.96	2.70	2.38	2.91	2.67	2.46	2.21
Tri- aromáticos	% p	4.57	3.25	2.77	2.53	4.77	3.54	3.20	3.11	3.91	3.25	2.94	2.65	3.45	2.94	2.69	2.40
Poli- aromáticos	% p	2.79	1.68	1.22	0.79	3.8	2.56	2.43	2.26	3.87	2.91	2.69	2.33	6.68	4.99	4.63	3.86
TIPOS DE HIDRÓGENO																	
Tetra	% p	0.057	0.029	0.057	0.000	0.149	0.142	0.129	0.118	0.149	0.178	0.163	0.153	0.205	0.195	0.185	0.176
Tri-Tetra	% p	0.40	0.26	0.27	0.14	0.55	0.48	0.42	0.39	0.50	0.51	0.47	0.43	0.60	0.54	0.51	0.48
Di-Tri-Tetra	% p	4.18	3.18	2.68	2.06	2.93	2.50	2.27	2.06	2.59	2.43	2.19	2.00	2.62	2.27	2.12	1.92
Mono	% p	2.04	2.71	3.00	2.95	1.99	2.33	2.40	2.52	2.07	2.26	2.26	2.27	1.99	2.05	2.14	2.07
CH. CH2 alfa	% p	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CH3 alfa	% p	0.18	0.23	0.17	0.30	0.00	0.04	0.07	0.02	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
alfa olefínico	% p	7.81	7.53	7.45	7.72	5.77	5.69	5.82	5.73	5.29	5.34	5.48	5.26	5.75	5.27	4.96	4.81
CH. CH2. beta HyAr	% p	2.63	3.50	3.84	4.04	2.15	2.31	2.50	2.42	2.44	2.20	2.30	2.35	1.93	1.91	1.98	1.93
CH. CH2 beta y +cadenas	% p	1.71	1.76	2.02	2.03	1.57	1.77	1.86	1.91	1.68	1.55	1.93	1.61	1.89	1.77	1.61	1.72
CH3 gamma y +	% p	3.24	3.50	4.97	4.44	3.92	3.83	3.59	3.62	3.52	3.48	3.51	4.08	3.79	3.55	3.45	3.54
Total H_2 Aromático	N/A	6.68	6.18	6.01	5.16	5.62	5.45	5.23	5.08	5.31	5.37	5.09	4.85	5.41	5.06	4.95	4.64

$$X_i = \frac{(\%\,peso \cdot compuesto_i \cdot c\arg a) - (\%\,peso \cdot compuesto_i \cdot producto)}{(\%\,peso \cdot compuesto_i \cdot c\arg a)} \qquad 3.1$$

Donde *i* puede ser compuestos de S, Nb, Nnb, Ma, DA, TA, PA, etc.

En esta investigación, a medida que la temperatura incrementa durante el HDT, el contenido de azufre disminuye para ambas cargas, VGO y DMO, a pesar que la conversión para azufre total es más alta en el VGO que en el DMO en 8.0%. Para cada corte, la conversión de azufre incrementa con la temperatura. Por otro lado, la relación entre el contenido de azufre en las cargas y productos hidrotratados por cortes, no es clara. Lo cual indica que a pesar que el contenido de azufre incrementa en cada corte con el incremento en el punto de ebullición promedio, la reactividad no se ve necesariamente reducida con el incremento de temperatura, ya que la reactividad también depende del tipo de compuesto de azufre [11,71]. En la Figura 3.8 se presenta el comportamiento para la conversión de azufre total en cada uno de los cuatro cortes del VGO y del DMO a las tres temperaturas seleccionadas.

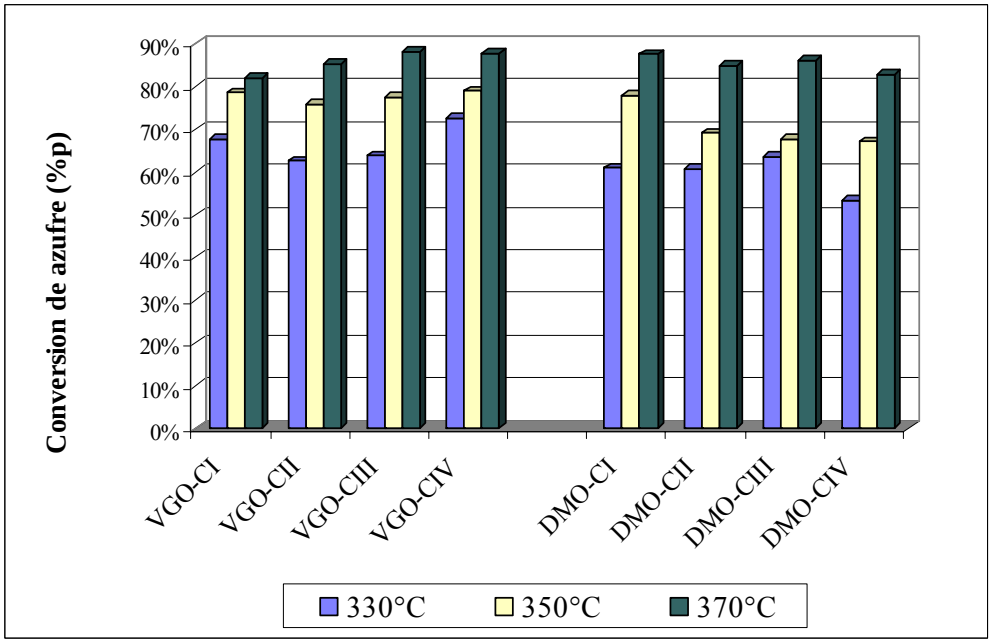


Figura 3.8. Conversión de compuestos de azufre a 330, 350 y 370ºC en los cuatro cortes del VGO y DMO.

El contenido de nitrógeno no-básico disminuye con el incremento de la temperatura de operación, aunque a temperaturas superiores a 370 °C, la reducción de Nnb es menor, probablemente debido a las restricciones de equilibrio termodinámico para compuestos aromáticos de alto peso molecular que contienen átomos de nitrógeno.

Por su parte, incrementar la temperatura de operación de HDT, conduce a la reducción del contenido de nitrógeno básico (Nb). A pesar de lo anterior, fue observado que el contenido de Nb para el corte I del VGO (140 ppm), así como para los cortes I, II y III del DMO (540, 820 y 950 ppm) antes de ser hidrotratados, eran menores que el contenido de Nb luego de ser hidrotratados incluso a 370 °C (210 ppm para el corte I del VGOH; 930, 960 y 960 ppm para los cortes I, II y III del DMOH, respectivamente), probablemente debido a que durante el HDT, algunos compuestos de nitrógeno no-básico son hidrogenados a compuestos de nitrógeno básico, antes de eliminar el átomo de nitrógeno de la molécula [21] (ver Tablas 3.3 y 3.4). Van Looij et al.[39], han reportado que compuestos de nitrógeno no-básico con bajas constantes de adsorción, tales como indoles y carbazoles pueden ser convertidos bajo condiciones de HDT, en compuestos de nitrógeno básico, los cuales tienen significativamente mayores constantes de adsorción. Algunos autores han utilizado este tipo de reacciones consecutivas para modelar la cinética de HDN [155,156]. En general, para Nb y Nnb, las conversiones incrementan a medida que la temperatura incrementa; sin embargo HDS es más sensible a la temperatura que HDN. Los comportamientos para los contenidos de S, Nb, y Nnb en los cortes de VGO y DMO son presentados en las Figuras 3.9 (a), (b) y (c).

Fue observado que la velocidad de remoción de compuestos de nitrógeno no-básico fue más rápida que la de nitrógeno básico, bajo las condiciones de proceso estudiadas, aunque su comportamiento es menos evidente a altas temperaturas. Observaciones contrarias han sido presentadas por otros investigadores [11,155,157,158], reportando la conversión para compuestos de Nnb menor con respecto a la de compuestos de Nb, sin embargo, la mayoría de estos trabajos fueron desarrollados con cargas livianas.

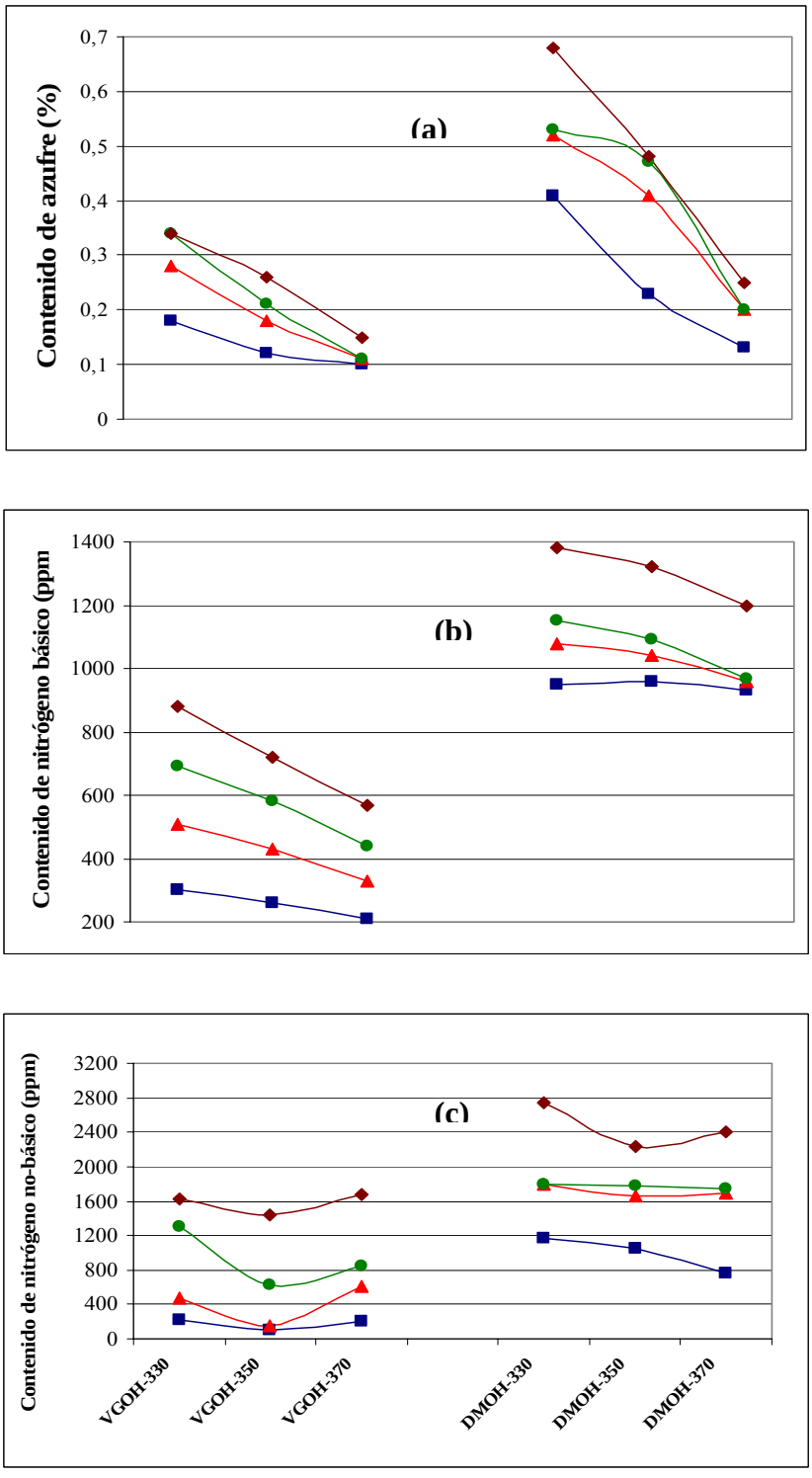


Figura 3.9. Contenidos de azufre (a) nitrógeno básico (b), y nitrógeno no-básico (c) en los cuatro cortes del VGO y DMO a 330, 350 y 370 ºC respectivamente.
(-■-Corte I, -▲- Corte II, -○- Corte III, -◇- Corte IV)

3.4.2.3 Conversión de familias de aromáticos

Un incremento en la temperatura favorece la saturación de compuestos aromáticos, como es mostrado en la Figura 3.10 para los datos obtenidos por medio de espectroscopía UV-Vis para el VGO y DMO. Del mismo modo, los análisis obtenidos por resonancia magnética nuclear (RMN) muestran que existe una disminución en el contenido total de hidrógeno aromático a medida que la temperatura de operación se incrementa, como es mostrado en la Figura 3.11. Varios autores han reportado que la saturación de aromáticos incrementa con la temperatura hasta que se alcanza la temperatura de equilibrio de muchos aromáticos policondensados [159-160].

En este trabajo, la conversión de compuestos aromáticos a compuestos saturados incrementa en el rango completo de temperaturas empleadas, para todos los cortes del VGO y del DMO. Esto significa que las limitaciones termodinámicas a altas temperaturas pueden tener lugar, pero no prevalecen para este tipo de cargas pesadas. Solamente fue observado que la conversión de monoaromáticos en el VGO comenzó a disminuir cuando la temperatura fue elevada a 370 °C, indicando el comienzo de algunas posibles limitaciones termodinámicas.

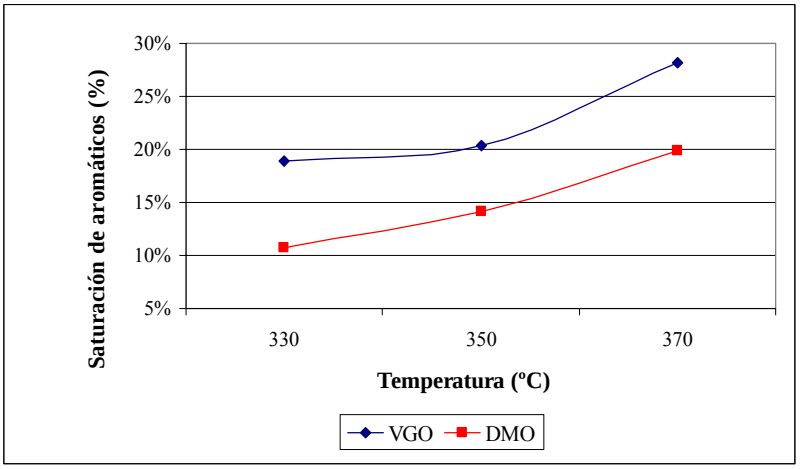


Figura 3.10. Efecto de la temperatura sobre la saturación de aromáticos para VGO y DMO.

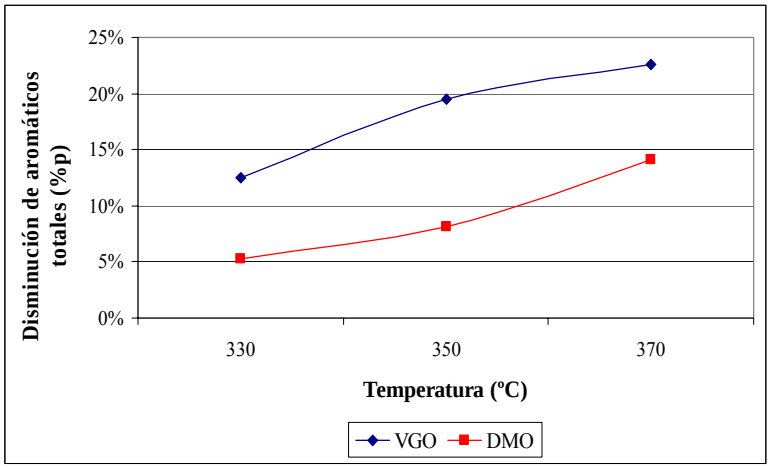


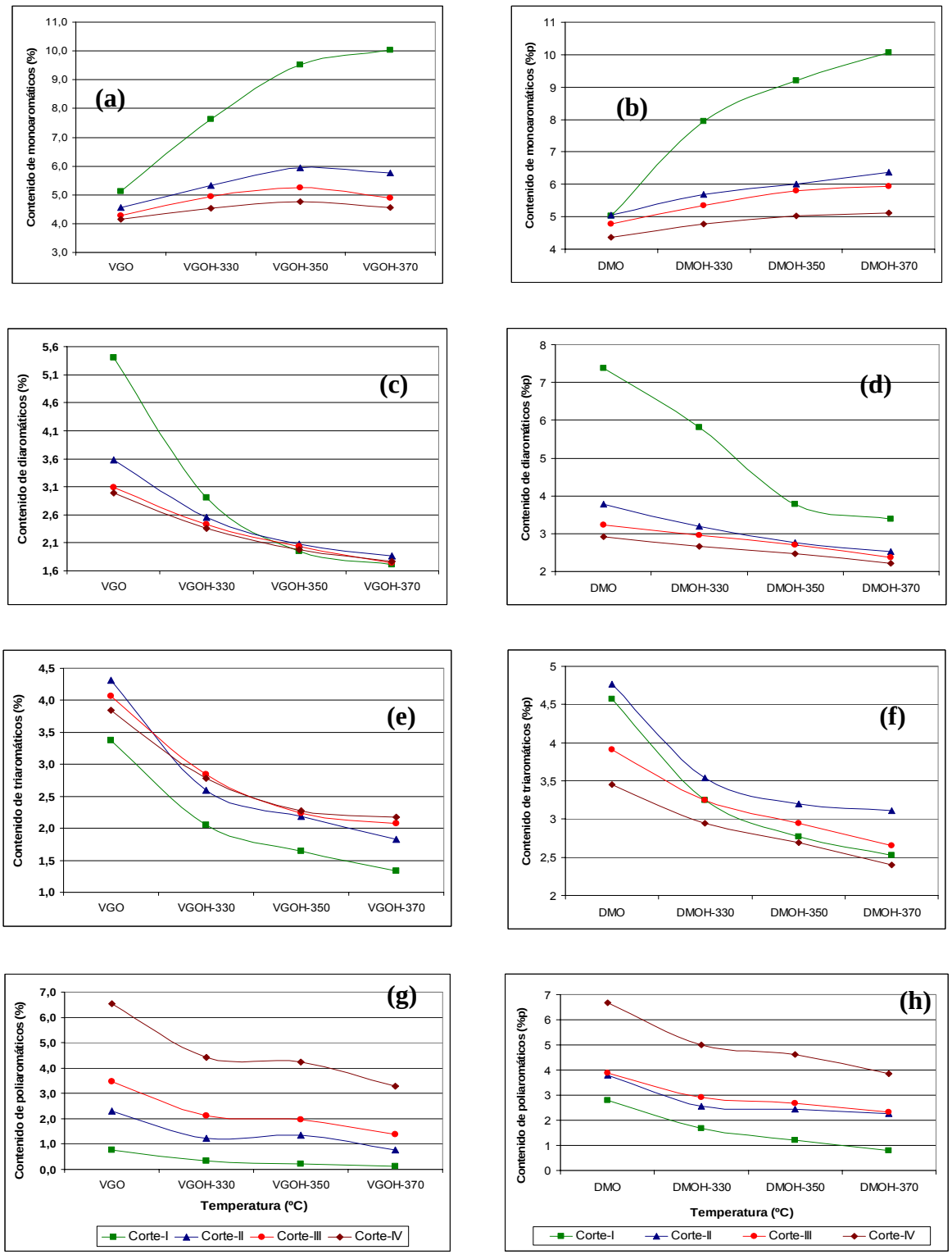
Figura 3.11. Efecto de la temperature sobre la disminución del hidrógeno aromático total para VGO y DMO (análisis por RMN)

En todos los casos, el contenido de monoaromáticos aumentó, mientras que los contenidos de di, tri y poli aromáticos, disminuyó con el incremento en la temperatura. Resultados similares han sido reportados por Da Costa et al.[161]. Estos comportamientos son menos acentuados a medida que la temperatura es mayor. Los contenidos de aromáticos por familia, para VGO y DMO son presentados en las Figuras 3.12 (a)-(h).

3.4.2.4 Reactividades y selectividades

Los resultados muestran que las diferentes familias de aromáticos tienen diferentes reactividades [152]. Durante el proceso de HDA para VGO y DMO, fue observado que los compuestos poli-aromáticos (PA) son los compuestos más reactivos, y que el incremento de los mono-aromáticos (MA) y la disminución de di, tri y poli-aromáticos es más rápida hasta 350 °C, luego de lo cual el incremento y las disminuciones son más lentas.

El orden de reactividad establecido en esta investigación (de menor a mayor) fue: MA/DA/TA/PA para VGO, y DA/MA/TA/PA para DMO, a todas las temperaturas de operación analizadas.



Figuras 3.12. Contenidos de (a), (b) mono-aromáticos (c), (d) di- aromáticos, (e), (f) tri-aromáticos, y (g), (h) poli- aromáticos a 330, 350 y 370ºC en cortes de VGO y DMO.

En general, el orden de reactividad obtenido para HDT de VGO fue: S>PA>TA>Nnb>DA>Nb=MA siguiendo la relación aproximada de 3.0 / 2.0 / 1.8 / 1.6 / 1.5 / 1.0 = 1.0, mientras que para el DMO fue: S>PA>TA>Nnb=DA>Nb>MA, siguiendo la relación aproximada de 5.0 / 2.5 / 1.8 / 1.5 =1.5 / 1.3 / 1.0. Estos órdenes de reactividad son comparables con los reportados por Marafi et al.[162], quienes reportaron el efecto de la severidad de la operación sobre la calidad de los productos obtenidos durante el HDT de residuos atmosféricos del crudo Kuwait.

Por otra parte, la selectividad ha sido definida como sigue:

$$Y_i = \frac{(\%\,peso \cdot compuesto_i \cdot removido \cdot de \cdot la \cdot c\arg a)}{(\%\,peso \cdot compuesto_j \cdot removido \cdot de \cdot la \cdot c\arg a)} \qquad (3.2)$$

Donde *i* y *j* pueden ser compuestos de S, Nb, Nnb, MA, DA, TA, o PA.

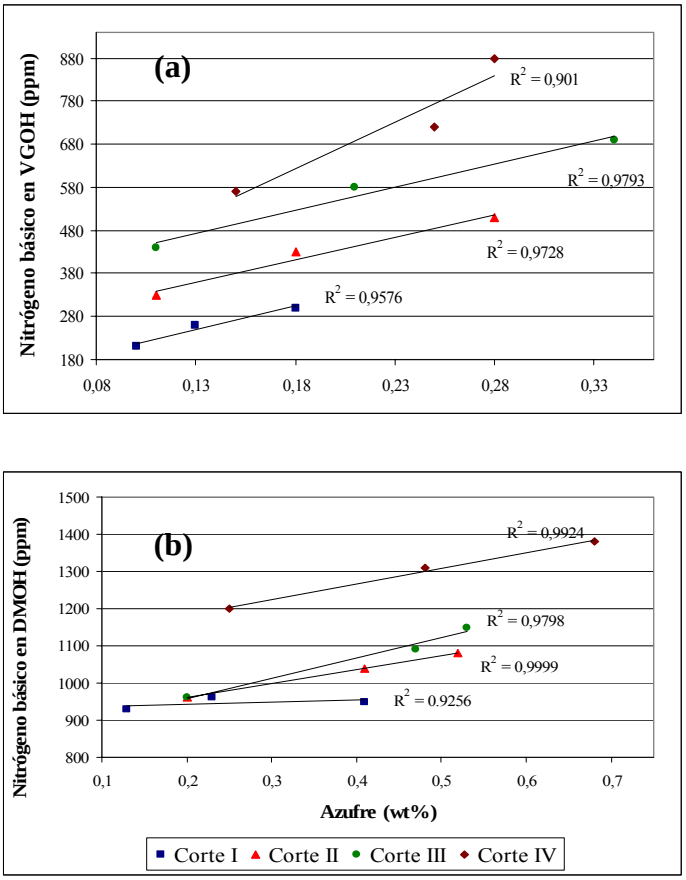
Fue observado que la selectividad Y(S/Nb) fue más alta a 350 °C que a 330 o 370 °C, tanto para VGO como para DMO. Esto puede ser explicado por la alta velocidad de conversión para la mayoría de compuestos de azufre presentes en la carga que reaccionan a esta temperatura.

La selectividad Y(Nb/Nnb) es opuesta para VGO y DMO. Para VGO es más baja a 350 °C, mientras que para DMO es más alta a 350 °C, indicando que los compuestos de Nb son más fuertemente adsorbidos a esta temperatura para el VGO con respecto al DMO. Por otro lado, las selectividades Y(S/DA, S/TA, S/PA) disminuyeron para VGO y DMO a medida que la temperatura fue incrementada. Esto puede ser explicado por la presencia de algunas limitaciones de equilibrio, o por la relación directa que pudiera existir entre adsorción y temperatura para los compuestos aromáticos.

3.4.2.5 Correlaciones establecidas luego del hidrotratamiento

Cada una de las once propiedades medidas (Tablas 3.2 y 3.3) para cada corte hidrotratado fueron correlacionadas con cada una de las otras propiedades en el VGOH y DMOH a 330,

350 y 370 °C, separadamente. Nuevamente, las mejores correlaciones establecidas después del HDT fueron funciones lineales para contenidos de azufre vs. contenido de nitrógeno. Sin embargo, los coeficientes de correlación (R^2) fueron un poco más bajos que los obtenidos para las cargas sin procesar. En promedio, 0.96 para VGOH, y 0.94 para DMOH. Estas correlaciones son presentadas en las Figuras 3.13 (a) y (b) para los cortes del VGOH y DMOH, respectivamente. Una discusión sobre la naturaleza y origen de las posibles correlaciones entre azufre y nitrógeno para destilados prehidrotratados es examinada y discutida por Ho y Markley [163].



Figuras 3.13. Correlaciones lineales para contenidos de azufre vs. contenido de nitrógeno básico en cortes de (a) VGOH y (b) DMOH

3.4.3 Ruta directa vs. ruta indirecta de HDT

La calidad obtenida para los productos hidrotratados por la ruta directa de HDT (cargas originales y completas de VGO y DMO a 330, 350 y 370 °C, Figura 3.1) fue diferente a la

calidad calculada para la mezcla teórica de los cuatro cortes hidrotratados usando las mismas proporciones másicas (ruta indirecta de HDT). Fue observado que la eliminación de azufre y compuestos de nitrógeno fue mejor por la ruta indirecta que por la ruta directa en 4-6% para el VGO y en 6-10% para el DMO. Una explicación a este comportamiento pueden ser, que cuando cada corte de la carga es hidrotratada separadamente, los efectos de inhibición se hacen menores, por lo tanto, la competencia por sitios activos en el catalizador también se hace menor. Cuando todos los corte son hidrotratados juntos, la presencia de heteroátomos o aromáticos policondensados pueden inhibir otras reacciones de HDT, principalmente de compuestos más livianos [63].

El comportamiento con los compuestos aromáticos es menos claro. La ruta directa favorece la saturación de aromáticos totales durante el HDT del VGO a 330 y 350 °C, mientras que la ruta indirecta favorece la saturación de aromáticos para el VGO a 370 °C, y para el DMO a las tres temperaturas. Estos resultados obtenidos por medio de espectroscopía UV-VIS, fueron confirmados mediante análisis de saturados, aromáticos y resinas (SAR).

En general, si la ruta indirecta mejora la remoción de contaminantes en fracciones pesadas del petróleo, nuevos esquemas para el HDT de fracciones que pertenezcan a la misma carga pueden ser propuestas, con el propósito de mejorar la calidad de los combustibles líquidos.

3.4.4 Análisis de resultados obtenidos por Resonancia Magnética Nuclear (^{1}H-RMN)

3.4.4.1 Bases de estimación

Aunque las fracciones pesadas del petróleo corresponden a mezclas muy complejas, todos los hidrocarburos contienen hidrógeno haciendo parte de diferentes grupos estructurales, y son susceptibles de ser identificados por medio de resonancia magnética nuclear [164]. Además las áreas integradas en los espectros originados por esta técnica son proporcionales al número de protones, por lo que es posible determinar cambios en los tipos de hidrogeno para el proceso de hidrotratamiento y correlacionarlos con posibles estructuras moleculares [149,165,166].

Concentraciones de aproximadamente 5.0% de cada uno de los cortes de gasóleos y fondos de vacío seleccionados, disueltos en tetra-cloruro de carbono deuterado ($CDCL_3$) fueron preparadas y sometidas a análisis por espectrometría de resonancia magnética nuclear de hidrógeno (^{1}H-RMN), caracterizada por un ancho de espectro de 10000 Hz, pulsos de 45.0 grados, y 0.01 segundos de tiempo de retardo para relajación de los protones, de modo que se lograra una buena relación señal/ruido. Tetrametilsilano (TMS) fue usado como estándar para referir las demás mediciones. Los espectros fueron procesados en el software de libre acceso: MestReC ©, y los datos finalmente reportados en las Tablas 3.1, 3.3 y 3.4 corresponden a un promedio de cinco integraciones realizadas a los espectros procesados, y con base en la asignación de regiones espectrales [71] (posiciones de banda) presentada en la Tabla 3.5. Además, un esquema de una molécula aromática con una cadena alquílica es esquematizada en la Figura 3.14 para ayudar en la identificación de los tipos de hidrógeno.

Tabla 3.5. Asignación de regiones en el espectro de RMN para tipos de hidrogeno en fracciones del petróleo

Tipo de Hidrógeno	**Región del espectro (ppm)**	
Tetra aromático	9.3	8.9
Tri-Tetra aromático	8.9	8.3
Di-Tri-Tetra aromático	8.3	7.2
Mono aromático	7.2	6.0
Olefinas	6.0	4.5
CH_2 Puente	4.5	3.5
CH, CH_2 alfa de aromáticos	3.5	2.4
CH_3 alfa de aromáticos	2.4	2.1
Alfa olefínico	2.1	1.9
CH, CH_2, beta HyAr	1.9	1.7
CH, CH_2 beta y + (cadenas)	1.7	1.0
CH_3 gama y +	1.0	0.5

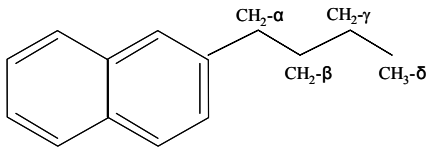


Figura 3.14. Esquema de tipos de hidrogeno en cadenas alquílicas

Tabla 3.6. Variaciones con el incremento en el punto de ebullición, de los diferentes tipos de hidrógeno en los cortes de VGO y DMO

TIPO DE HIDRÓGENO	COMPORTAMIENTO CON EL INCREMENTO EN EL CORTE	
	VGO	DMO
Tetra	Aumenta linealmente. En los cortes más pesados están en mayor proporción con respecto al del DMO	Aumenta linealmente.
Tri-Tetra	Aumenta linealmente. En los cortes más pesados está en mayor proporción con respecto al del DMO	Aumenta linealmente
Di-Tri-Tetra	Disminuye en los tres primeros cortes y aumenta en el último. En los cortes más pesados están en mayor proporción con respecto al del DMO	Disminuye
Mono	Aumenta	Permanece casi constante. Mayor proporción con respecto al VGO.
CH_2 Puente	Se concentra en el corte más liviano	Se concentra en corte más liviano. Mayor proporción en DMOH
CH, CH_2 alfa aromático	Aumenta	Disminuye
CH_3 alfa aromático	Disminuye	Disminuye. Están en mayor proporción con respecto al VGO.
CH, CH_2 Naftenos	Aumenta	Disminuye
CH, CH_2, beta HyAr	Aumenta. Mayor proporción en VGOH	Aumenta
CH, CH_2 beta y + (cadenas)	Aumenta	Aumenta
CH_3 gama y +	Disminuye	Disminuye

3.4.4.2 Caracterización de cargas

Un resumen de la variación con el incremento en el punto de ebullición de las cargas, para los diferentes tipos de hidrógeno en los cortes de VGO y DMO antes de ser hidrotratados, es presentado en la Tabla 3.6.

En general se puede afirmar que: hidrógeno tri y tetra aromático incrementa con el aumento en el punto de ebullición de las dos cargas, y aunque el DMO es más pesado que el VGO, los dos cortes más pesados del VGO contienen mayor proporción de hidrógeno tri y tetra aromático que el DMO. DMO posee más hidrógeno monoaromático que el VGO pero se

mantiene constante con el aumento en el punto de ebullición, mientras que en el VGO el hidrógeno monoaromático aumenta con el incremento en el punto de ebullición. El tipo de hidrógeno que forma puentes entre dos compuestos se concentra en el primer corte (más liviano) de cada carga. El DMO contiene compuestos más alquilados que el VGO, sin embargo, en el VGO la alquilación aumenta con el punto de ebullición, y en el DMO disminuye.

3.4.4.3 Hidrotratamiento de las cargas

Las variaciones en los diferentes tipos de hidrógeno para los cortes de VGO y DMO luego del hidrotratamiento, así como el efecto de incrementar la temperatura de operación, se presenta de modo resumido en la Tabla 3.7. Con base en este resumen se podría sugerir que: con el hidrotratamiento se produce saturación de compuestos aromáticos de dos o más anillos (di, tri, tetra), observándose con mayor intensidad en los cortes menos pesados y acentuándose con el incremento de la temperatura. Así mismo, el contenido de monoaromáticos aumenta con el HDT, sobretodo en los dos cortes menos pesados, pues fue notado que en los más pesados se mantienen casi constantes, sugiriendo que las cadenas parafínicas incrementan a expensas de los productos de saturación de los aromáticos superiores. Este comportamiento para los cortes pesados no concuerda del todo con lo encontrado por UV-VIS, donde se reporta un incremento sostenido en el contenido de monoaromáticos con el hidrotratamiento para los cortes más pesados (10% aprox.), aunque en menor magnitud con respecto a los cortes livianos.

Por otro lado, resulta interesante observar que solamente en el corte menos pesado de las dos cargas se concentran los hidrógenos que sirven de puente a dos anillos (por ej. difenil-metano: C_6H_6-C*H*$_2$-C_6H_6), y cómo después del HDT se producen unos pocos en el segundo corte. Los resultados también indican que solamente en los cortes más livianos se produce mayor alquilación de anillos aromáticos con el HDT, lo cual podría ser explicado por el rompimiento de anillos nafténicos pequeños aún existentes; sin embargo, a medida que el corte es más pesado, la alquilación se hace menor. Del mismo modo, sólo en los cortes más livianos se produce saturación de anillos aromáticos para formar anillos nafténicos, y a

medida que el corte es más pesado, esta saturación se hace cada vez menor. Con respecto a las cadenas parafínicas, en los cortes menos pesados no existen mayores modificaciones, pero en los cortes más pesados del VGOH es evidente el aumento de estas cadenas aproximadamente en 5.0%.

Tabla 3.7. Variaciones de los diferentes tipos de hidrógeno con el incremento en el punto de ebullición y con la temperatura, en los cortes de VGOH y DMOH (hidrotratados)

TIPO DE HIDRÓGENO	VGOH y DMOH	Efecto de incrementar temperatura
Tetra	Disminuye 20-30% para VGOH, y 10-20% para DMOH	Acentúa la disminución, sobre todo en los corte menos pesados
Tri-Tetra	Disminuye 20-40% para VGOH, y 10-30% para DMOH	Acentúa la disminución, sobre todo en los corte menos pesados
Di-Tri-Tetra	Disminuye 25-50% para VGOH, y 15-40% para DMOH	Acentúa la disminución, sobre todo en los corte menos pesados
Mono	Aumenta en los primeros dos cortes (20-40%) y se mantiene constante en los otros dos	Acentúa el incremento en los dos primeros cortes
CH_2 Puente	Aumenta levemente en el primer corte de ambas cargas (5-10%),. Aparecen nuevos puentes en el corte II del DMOH (3%) pero no existen ni se forman en los demás cortes.	No presenta mayor influencia.
CH, CH_2 alfa aromático	Aumenta en el primer corte (10%) y disminuye en los otros tres para el VGOH (15-30%). Permanecen casi constantes para el DMOH.	Acentúa la disminución, sobre todo en los cortes más pesados del VGOH.
CH_3 alfa aromático	En VGOH aumenta (30-10%) y en ultimo corte disminuye (8%). En DMOH aumenta en los dos primeros cortes (10-30%) y luego disminuye (5-10%).	Acentúa las variaciones, sobre todo en los corte menos pesados
CH, CH_2 Naftenos	Aumenta en el primer corte y disminuye en los otros tres.	Acentúa levemente el incremento en el primer corte y la disminución en los otros cortes
CH, CH_2, beta HyAr	Aumenta en el primer corte y disminuye en los otros tres.	Acentúa levemente las variaciones
CH, CH_2 beta y + (cadenas)	Aumenta, principalmente en los cortes más pesados. Para VGOH en mayor extensión que para DMOH	Acentúa levemente los incrementos
CH_3 gama y +	Disminuye en el primer corte e incrementa muy levemente en los otros tres	No presenta mayor influencia

Investigaciones adicionales deben ser realizadas para comprender mejor las reacciones de alquilación, dealquilación, condensación, craqueo de cadenas unidas a anillos aromáticos o nafténicos, craqueo de cadenas alifáticas, etc., y en lo posible, acompañadas de espectros de resonancia magnética nuclear de carbono (^{13}C-RMN) para fracciones del petróleo.

3.5 Conclusiones

Investigación sobre reacciones simultáneas de hidrodesulfurización (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), e hidrodesaromatización (HDA) en cuatro cortes de dos diferentes fracciones pesadas del petróleo (VGO y DMO), fue desarrollada a nivel de planta piloto. En general, fue observado que: azufre, nitrógeno básico, nitrógeno no-básico, metales, y el contenido de aromáticos totales, incrementaron con el punto de ebullición de cada fracción; mientras que los productos se purificaron por la remoción de contaminantes con el incremento en la temperatura.

Órdenes de reactividad para HDT del VGO fue establecido como S>PA>TA>Nnb>DA>Nb=MA siguiendo la relación aproximada de 3.0 / 2.0 / 1.8 / 1.6 / 1.5 / 1.0 = 1.0, mientras que para el DMO fue: S>PA>TA>Nnb=DA>Nb>MA, siguiendo la relación aproximada de 5.0 / 2.5 / 1.8 / 1.5 =1.5 / 1.3 / 1.0. Adicionalmente, todas las correlaciones lineales posibles para las once propiedades fisicoquímicas medidas, fueron exploradas, encontrando que una función lineal correlaciona satisfactoriamente el contenido de azufre con el contenido de nitrógeno en las cargas y productos de hidrotratamiento. Por lo tanto, el nitrógeno puede ser usado para determinar la reactividad de las diferentes cargas. Del mismo modo, fue observado que la calidad calculada, usando las misma proporciones másicas, obtenida haciendo la mezcla teórica de los cuatro cortes hidrotratados de la misma carga, resultaba en mejor calidad de los productos, comparada con la obtenida por la ruta directa de hidrotratamiento. Por lo tanto, nuevos esquemas de para HDT de fracciones pesadas del petróleo podrían ser propuestas para producir combustibles de mayor calidad.

4. INVESTIGACIÓN DE LOS EFECTOS INHIBITORIOS ENTRE COMPUESTOS DE AZUFRE, NITRÓGENO, AROMÁTICOS Y AGUA, DURANTE EL HIDROTRATAMIENTO DE GASÓLEOS DE VACÍO

4.1 Resumen

En este capitulo fueron investigados los posibles efectos inhibitorios o promotores de compuestos de azufre, nitrógeno básico, nitrógeno no básico, aromáticos, y agua, sobre la actividad de catalizadores de $NiMo/Al_2O_3$ en el proceso de hidrotratamiento. Los diferentes compuestos puros fueron mezclados en diferentes concentraciones con varios tipos de fracciones de vacío del petróleo y llevados a hidrotratamiento en planta piloto a condiciones de operación cercanas a las industriales

Palabras Clave: Inhibición, promoción, HDS, HDN, HDA, VGO, BP, emulsión con agua.

4.2 Introducción

Con el propósito de alcanzar las especificaciones requeridas para los combustibles líquidos, será necesario, entre otros tópicos, estudiar los posibles efectos inhibitorios o promotores causados por los propios subproductos [108] (H_2S, NH_3, etc.), o por otros tipos de compuestos presentes en las cargas (aromáticos, oxígeno, nitrógeno, etc.) que puedan limitar en algún sentido las reacciones de HDT de las cargas reales en las refinerías. Además, es conocido que durante la HDS cuando la mayoría de azufre ha sido removido, las cantidades de compuestos de azufre y de compuestos nitrogenados son comparables, de esta manera, las reacciones de HDS y de HDN pueden inhibirse una a la otra por adsorción competitiva, mientras que los compuestos aromáticos están siempre presentes en las operaciones de las refinerías, y también existen indicios de la inhibición de estos compuestos en las reacciones propias del hidrotratamiento (HDT).

En general, se observa que en la literatura, las concentraciones y condiciones experimentales empleadas para determinar efectos inhibitorios no tienen mucha relevancia

con respecto al proceso industrial [5], y no consideran posibles interacciones entre los compuestos co-existentes de las cargas pesadas y reales. Por esta razón, una metodología ha sido desarrollada en este trabajo, considerando varios gasóleos de vacío (VGO), algunos de ellos prehidrotratados a condiciones severas de operación (altas presiones y temperaturas), con el propósito de mezclar los compuestos puros seleccionados (azufrados, nitrogenados, aromáticos, agua) y reportar la influencia de este tipo de compuestos sobre las principales reacciones de HDT de cargas reales, bajo condiciones cercanas a las de operación industrial. Este trabajo servirá para contribuir a la comprensión de los efectos promotores o inhibitorios dentro de cargas pesadas reales, lo que ayudara al entendimiento del proceso de HDT. Los resultados pueden ser usados por las refinerías o fabricantes de catalizadores para optimizar el proceso industrial o diseñar mejores catalizadores de HDT [167]

4.3 Estado del Arte

4.3.1 Efectos inhibitorios de H_2S sobre HDT

Es conocido que la actividad de catalizadores industriales típicos empleados en el HDT, es afectada por varias especies en las cargas reales, pero H_2S ha sido identificados como compuestos inhibidores o promotores en algunas de las reacciones de HDT de fracciones del petróleo [34]. Diferentes estudios han mostrado que el efecto del H_2S sobre las reacciones de HDS y HDN es complejo, reportando efectos promocionales [18,168,169], inhibitorios [22,25,106,107,118,155,169-171] carácter dual [17,18,108], o ningún efecto [22,118,172], dependiendo de la reacción, de los reactivos empleados, y de las condiciones experimentales consideradas [173].

La investigación de la HDS de compuestos modelo muestra un gran efecto inhibidor del H_2S sobre la conversión [109,174]. Al usar mezclas complejas de hidrocarburos, Stephan et al. (1985) [175], y Papayannakos and Marangozis (1984) [176] llegaron a resultados similares. Kabe et al (1997) [118] determinaron que el efecto inhibidor del H_2S es mayor en el DBT y casi insignificante en el 4,6 DMDBT. Olguín y Vrinat (1998) [171] encontraron al utilizar catalizadores de Mo, CoMo y NiMo soportados en Al_2O_3 que el efecto inhibidor depende del tipo de fase activa y del nivel de presión parcial del H_2S presente en el medio

de reacción. Determinaron que el H_2S tiene menor efecto sobre la HDS cuando se utilizan catalizadores de Mo/Al_2O_3, pero debido a la poca selectividad de este catalizador, la conversión de los DBT es menor que cuando se utilizan catalizadores de CoMo y NiMo en Al_2O_3. Farag y Sakanishi (2003) [177] encontraron que al utilizar catalizadores empacados de MoS_2, es posible controlar la reacción ya que el catalizador puede formar nuevos sitios activos por el reemplazo de los sitos de desulfurización directa o por la creación de un sitio nuevo para este propósito. En general, se puede decir que el H_2S puede modificar la estructura del catalizador (por ejemplo incrementando la densidad de sitios ácidos Bronsted), especialmente a altas concentraciones (lo que ocurre a temperaturas de reacción elevadas). Además, se necesita H_2S para mantener el catalizador en forma sulfurizada (en vez de oxidada), sin embargo, cantidades en exceso pueden disminuir la velocidad de hidrogenación durante el HDT, de acuerdo con los catalizadores empleados, las concentraciones y las condiciones de reacción.

4.3.2 Efectos inhibitorios de moléculas aromáticas sobre la HDS

El efecto de los compuestos aromáticos sobre HDS y HDN ha sido menos investigado con respecto a los productos de HDT o a compuestos nitrogenados , sin embargo, algunos investigadores han reportado inhibiciones leves [17,58,124,131,178], o ningún efecto aparente [39,63], trabajando con diferentes pares de moléculas modelo.

En general, las conclusiones sobre la inhibición de HDT por hidrocarburos aromáticos permanece en debate, pero existe consenso en considerar que los compuestos aromáticos son inhibidores menos fuertes que los compuestos nitrogenados básicos. Un resumen del estado del arte en inhibiciones de compuestos aromáticos sobre HDS de fracciones de petróleo es presentado en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Resumen del estado del arte en inhibiciones de compuestos aromáticos sobre la hidrodesulfurización (HDS)

Año	Autores	Descripción
1979	Bhinde [124]	Encontró que la inhibición para la hidrogenación y la hidrogenólisis de la quinolina con hidrocarburos aromáticos era mínima.
1981	Lo [178]	Reportó una inhibición leve del Naftaleno sobre reacciones con dibenzotiofeno. El naftaleno inhibe las reacciones tanto de hidrogenación como de hidrogenólisis de la red de reacciones del DBT.
1983	Nagai y Kabe [179]	Una inhibición más fuerte fue reportada por Nagai y Kabe (1983) cuando fenantreno inhibió la formación del Ciclohexil-benceno (CHB), asumiéndose que la inhibición sería en los sitios catalíticos de hidrogenación.
1988	LaVopa y Satterfield [180]	Una inhibición media en la conversión del Tiofeno (TF) por algunos aromáticos (naftaleno y fenantreno) ha sido reportada sin distinguir las rutas de hidrogenación e hidrogenólisis. Encontraron que los parámetros de adsorción para naftaleno y fenantreno fueron de 11 y 65 atm-1 respectivamente. El incremento en la constante cuando el número de anillos incremento a tres, sugería que los parámetros de adsorción de compuestos con cuatro o más anillos aromáticos debería ser al menos un orden de magnitud más grande que los del naftaleno, pero no existía información cuantitativa al respecto.
1997	Kabe et al. [118]	La adición de 5% de 1metil naftaleno no afectó la HDS de DBT, 4MDBT o 46DMDBT, pero la adición de 5% de fenantreno disminuyó la HDS de los tres azufrados entre el 20 -50%
1998	Van Looij et al. [39]	La influencia de aromaticos policiclicos (naftalenos, crisenos, pirenos) sobre la HDS es despreciable
1999	Farag et al. [17]	La actividad de HDS de 4,6DMDBT disminuye proporcionalmente con el incremento en la concentración de naftaleno. La inhibición es por adsorción competitiva sobre ambos sitios activos (HYD y DDS)
2002	Koltai et al. [63]	Estudiaron la influencia del antraceno, fenantreno y fluoreno sobre las transformaciones del 4,6 DMDBT, reportando que el efecto del antraceno es despreciable sobre la velocidad de reacción del 4,6 DMDBT, que a una concentración de fenantreno de sólo dos veces mayor que la del 4,6 DMDBT ya existe inhibición significativa y que el fluoreno a muy bajas concentraciones es un fuerte inhibidor de las reacciones de HDS.
2004	Egorova y Prins [58]	Reportaron inhibición del naftaleno sobre la HDS del DBT y del 4,6 dimetil DBT (4,6DMDBT) en la misma extensión tanto para la hidrogenación como para la hidrogenólisis, indicando que la hidrogenación del naftaleno toma lugar en ambos sitios catalíticos, aunque es mucho más débil que para las moléculas de azufre. Igualmente, reportaron que el tolueno no tuvo ningún efecto sobre las velocidades de HDS de DBT o 4,6 DMDBT, por lo que concluyeron que no competía con los reactantes por los sitios activos del catalizador. Farag et al., 1999 previamente habían obtenido resultados similares a los reportados por Egorova y Prins (2004).

4.3.3 Efectos inhibitorios de moléculas nitrogenadas sobre la HDS

Es conocido que los compuestos órgano-nitrogenados tienen un efecto cinético negativo significativo sobre las reacciones de HDT cuando se ha trabajado con cargas livianas o con solventes sintéticos y moléculas sonda [122]. Compuestos órgano-nitrogenados básicos se encuentran entre los inhibidores más fuertes y por tanto han sido los más ampliamente investigados, a pesar de que solamente en años recientes se han publicado datos de efectos inhibitorios cuantitativos. Sin embargo, también se han observado efectos inhibitorios fuertes de compuestos nitrogenados no-básicos, atribuidos a las posibles transformaciones de especies no-básicas en básicas [181], o por la fuerte adsorción de los compuestos no-básicos sobre la superficie del soporte [182]

La literatura disponible muestra que la mayoría de las investigaciones relacionadas con la inhibición de compuestos órgano-nitrogenados se ha enfocado en demostrar los efectos positivos de la remoción de compuestos de nitrógeno sobre la HDS de la carga entera [5,21,157,167,183,184], así como en establecer diferencias entre efectos inhibitorios causados por compuestos básicos o no-básicos en las cargas reales [122,181,182,185], o estableciendo las reactividades y posibles efectos, mediante el uso de moléculas modelo mezcladas en solventes sintéticos [22,63,124,129-132,179,180,186-190].

En general, la información disponible en la literatura de la HDS de DBT en presencia de nitrógeno no-básico, como carbazol, es escasa y contradictoria, y los efectos auto-inhibitorios del carbazol sobre las reacciones de HDN no se han reportado en literatura. Por tanto los efectos inhibitorios cuantitativos aún permanecen en debate. Un resumen del estado del arte en inhibiciones de compuestos nitrogenados sobre HDS de fracciones de petróleo es presentado en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Resumen del estado del arte en inhibiciones de compuestos nitrogenados sobre la hidrodesulfurización (HDS)

Año	Autores	Descripción
1979	Bhinde [124]	Realizó los primeros estudios de inhibición de quinolina en la red de reacciones del DBT, reportando una fuerte inhibición, mayor en las reacciones de hidrogenación que en las de hidrogenólisis.
1983	Odebunmi y Ollas [181]	Se han observado efectos inhibitorios fuertes de compuestos nitrogenados no-básicos, atribuidos a las transformaciones de especies no-básicas en básicas
1983	Nagai y Kabe [179]	Observaron que la adición de acridina y tetralina durante la HDS del DBT conducía a disminuir la conversión de HDS,
1986	Nagai et al. [186]	Notaron que a temperaturas superiores a 260°C y 10.1 MPa, la ACR acelera la HDS del DBT sobre un cat de NiMo-Al2O3, con una alta selectividad al bifenil
1988	La-Vopa y Satterfield [180]	Reportaron fuerte inhibición de carbazol sobre las reacciones de HDS de tiofeno y DBT, comparables con las de compuestos básicos como piridina, piperidina y acridina, lo que atribuyeron a productos de rápida hidrogenación que se convierten en compuestos básicos.
1991	Muegge y Massot [182]	Inhibiciones por la fuerte adsorción de los compuestos no-básicos sobre la superficie del soporte
2001	Kwak et al.[129]	Encontraron que la quinolina exhibe mayor poder de envenenamiento que el carbazol, y que el 4,6DMDBT es más sensible a inhibirse con nitrogenados que el 4MDBT y que el DBT. Los nitrogenados inhiben la ruta de HYD, más que la de DDS en la HDS del DBT. Mientras que con el 4 MDBT y el 4,6 DMDBT, la tendencia es opuesta, la DDS es inhibida más que la HYD. Así mismo, nitrogenados inhiben la migración de los grupos metil en el 4,6 DMDBT
2001	Zeuthen et al. [122]	Encontraron que aunque los carbazoles son las sustancias nitrogenadas predominantes en la mayoría de fracciones de petróleo típicas en HDT, son las especies básicas las que producen la mayor inhibición. Mostraron que el grado de sustitución disminuye la reactividad a la HDN y que la constante de velocidad para la HDS del 4,6DMDBT era similar a la del Carbazol. Asumieron que los carbazoles alquil-sustituidos presentan velocidades de reacción 1/10 de las de los DBT alquil-sustituidos (DBT: 4MDBT: 4,6DMDBT en 10:3:1)
2001	Zeuthen et al. [122]	Demostraron que la ruta de HYD no se ve afectada por la posición o numero de alquil-sustituyentes en el DBT, mientras que la ruta de DDS se ve fuertemente reducida por sustituyentes adyacentes al azufre. Realizaron pruebas con cargas libres de nitrógeno a las cuales le adicionaron compuestos nitrogenados (3 metil-indol, 1,4 dimetil-carbazol y acridina como nitrogenado básico), encontrando que el dimetil-carbazol no era un inhibidor fuerte, como lo era la acridina. Concluyeron, que en las carga reales existen otros compuestos que inhiben la HDN de los alquil-carbazoles y la HDS de los alquil-DBT (probablemente compuestos de nitrógeno básico).
2001	Shin et al. [185]	Estudiaron la HDS y la HDN de un médium cycle oil (MCO). Concluyeron que la fuerte inhibición de la HDS del DBT y la HDN del carbazol se debe principalmente a compuestos gaseosos H2S y NH3 y en menor escala a otros compuestos remanentes.

2001	Laredo et al. [187]	Encontraron que el efecto de compuestos no-básicos como el Indol y el carbazol eran comparables con los de compuestos básicos como la quinolina. Definieron un orden de inhibición de indol>quinolina>carbazol. El efecto inhibitorio fue altamente no lineal, existiendo inhibición fuerte aún a concentraciones tan bajas como 5 ppm.
2002	Koltai et al.[63]	Estudiaron la HDS de 4,6 DMDBT con acridina y carbazol. Observaron que la acridina es más rápidamente hidrogenada que el carbazol por lo que su efecto inhibitorio era mayor. Concluyeron que compuestos nitrogenados parcialmente hidrogenados pueden tener un efecto más importante que los compuestos originales
2003	Laredo et al. [131]	Reportaron el efecto del indol (no básico) y sus productos hidrogenados, indolina y o-etil-anilina (básicos) sobre la HDS del DBT, encontrando efectos inhibitorios del mismo orden. Concluyeron que el efecto inhibitorio se debe a una fuerte adsorción inicial de los nitrogenados y a una muy lenta cinética de desorción, más que a la hidrogenación de especies no-básicas en básicas.
2003	Turaga et al. [130]	Reportaron que la quinolina inhibía fuertemente la ruta de hidrogenación de la HDS del 4,6 DMDBT y se adsorbía con fuerza sobre los sitios ácidos del catalizador. Por otro lado, reportaron que el carbazol presentaba un efecto insignificante sobre la HDS del 4,6 DMDBT.
2003	Teh C. Ho [188]	Reportaron que el 3 etil carbazol y el naftaleno inhiben la velocidad de HDS del 46DMDBT, siendo el primero más fuerte. Concluyeron que la temperatura de operacióm mitiga mejor los efectos inhibitorios que las altas presiones.
2004	Rabarihoela-Rakotovao et al.[189]	Estudiaron el efecto de la acridina sobre la HDS del 4,6 DMDBT encontrando un efecto altamente inhibitorio en las dos rutas (HYD e DDS), aún a concentraciones tan bajas como 20 ppm. Concluyeron que el principal producto hidrogenado de la acridina, la octahidro-acridina puede ser el inhibidor real en la HDS del 4,6 DMDBT. Sin embargo encontraron un efecto promotor de la HDS del DBT con la acridina atribuido al nitrógeno básico o sus productos hidrogenados como promotores.
2004	Laredo et al. [191]	Reportaron un efecto inhibidor del carbazol (50-220 ppm) sobre la HDS del DBT, menor que con otros compuestos nitrogenados como quinolina o indol.
2004	Egorova y Prins [190]	Estudiaron la influencia de la 2 metil-piridina y la 2 metil-piperidina sobre la HDS del DBT, reportando una fuerte supresión sobre la ruta de HYD de la HDS del DBT, y la inhibición sobre la ruta de DDS a dos temperaturas diferentes, con un efecto inhibitorio mayor de la 2 metil-piridina con respecto a la 2 metil-piperidina. También estudiaron la HDS de 46DMDBT en presencia de estas dos moléculas, encontrando inhibición en ambas rutas de desulfurización.
2004	Rana et al. [22]	La función de hidrogenación de los catalizadores es fuertemente inhibida por la presencia de compuestos de nitrógeno y levemente mejorada en presencia de compuestos de azufre. Pero la hidrogenólisis se ve siempre inhibida por N o S. El grado de inhibición es explicado por la adsorción/disociación del H2 y el H2S, así como por la adsorción del NH3 sobre la superficie del catalizador.
2004	Ho y Nguyen [132]	Reportaron que 3 etil carbazol es un fuerte inhibidor para la HDS del 46DEDBT

4.3.4 Efectos Inhibitorios sobre la HDN

Algunos compuestos sulfurados han sido reportados afectando la HDN de compuestos modelo: efectos inhibitorios [20,192,193], efectos promotores [194], o sin ningún efecto aparente en otros casos [20,124] dependiendo de los sistemas y condiciones usadas. Un resumen del estado del arte en inhibiciones sobre HDN de fracciones de petróleo es presentado en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Resumen del estado del arte en inhibiciones sobre la HDN

Año	Autores	Descripción
1975-1980	Satterfield et al. [192,193]	Encontraron inhibición de la HDN de la piridina con tiofeno, pero a temperaturas mayores de 325 °C, la HDN de la piridina se vio mejorada con la adición de tiofeno en la carga. El efecto fue atribuido a la promoción de la DDS de la piperidina por el H_2S formado a partir del tiofeno. Fue especulado que el H_2S mantiene el catalizador en estado sulfurado, o que ayuda a remover el nitrógeno básico de la superficie.
1979	Bhinde [124]	Encontró que la inhibición para la hidrogenación y la hidrogenólisis de la quinolina con compuestos de azufre (DBT) era mínima.
1986	Nagai et al. [186]	Encontraron que la inhibición de la HDN de la acridina a conversiones menores del 20% con diferentes compuestos órgano-sulfurados de dos o más anillos era mayor que con mercaptanos y sulfuros
1987	Hanlon et al. [172]	La hidrogenación de piridina (NB) a piperidina sobre catalizadores de $NiMo/Al_2O_3$ no se ve afectada por la presión parcial de H_2S.
1989	Gultelkin et al. [168]	La actividad de HDN de la quinolina aumentó con el incremento en la concentración de H_2S.
1994	Ozcan et al. [194]	Reportaron un efecto promotor del tiofeno sobre la HDN de la piridina
2001	Bej et al. [155]	Observaron que la velocidad de conversión de los compuestos de nitrógeno no-básico fue menor que para el nitrógeno básico bajo las mismas condiciones de proceso. Por otro lado, la adición de butanetiol inhibe la HDN de ambos tipos de nitrógeno
2001	Shin et al. [125]	HDN de cargas reales se ve inhibida por H_2S producido durante HDS
2001	Shiraishi et al. [197]	Las reactividades de HDN para NB fueron: piridina>anilina> acridina>quinolina mientras que para NNB fue: pirrole>indol>carbazol.
2003	Ferdous et al. [20]	Nb es más facilmente hidrogenado que Nnb. La adición de butanetiol incrementa la HDN del carbazol, no afecta la de acridina, pero inhibe la conversión del 9 etil carbazol. La explicación puede estar en la cantidad de H_2S necesario para mantener sulfurado el catalizador, una vez se satura, la HDN disminuye.
2004	Yang et al. [167]	Reducir el contenido de nitrogeno de 635 a 16 ppm mejora dramaticamente la reactividad de HDS de LCO´s. El nitrógeno presenta fuertes efectos inhibitorios sobre la ruta de HYD, que se considera la ruta de reaccion de los DBT alquil-sustituidos

4.3.5 Otros efectos

Existe muy poca información en literatura acerca de efectos inhibitorios sobre las reacciones de hidrogenación de aromáticos. Sin embargo, son bien conocidos, los efectos inhibitorios de H_2S y NH_3 sobre las reacciones de hidrogenación, indicando que es mejor trabajar a bajas presiones parciales de H_2S y NH_3 para alcanzar altas actividades [173]. Por otro lado, Jongpatiwut et al. (2004) [8] han reportado una fuerte inhibición en la HDA de tetralina (TET) cuando estaban presentes naftaleno o fenantreno. La conversión de TET solo puede ser alcanzada una vez que los di+ aromáticos hayan sido convertidos. Esta inhibición es explicada por la competición por sitios activos.

El efecto del agua en las reacciones de HDT ha sido escasamente reportado en cargas reales, sin embargo, algunos compuestos oxigenados han sido definidos como inhibidores para benzotiofeno (BT) y dibenzotiofeno (DBT) [181,195], o como promotores o inhibidores de reacciones de HDN [114,181,193], o simplemente con mínimos efectos sobre el HDT de otros compuestos oxigenados [196]. Algunos de los investigadores han encontrado efectos inhibitorios sobre la HDS en presencia de agua, sugiriendo limitaciones en la adsorción del "di-hidrógeno" más que por inhibiciones o competencia por los sitios activos [25]. A este respecto, otros argumentos podrían ser mencionados: la adición de agua puede alterar el equilibrio de fases dentro del reactor, crear transferencia de masa o resistencia difusional adicional, o modificar directamente la naturaleza de las especies catalíticas activas, o podría obstruir la creación de especies sulfuradas activas y facilitar su reoxidación [139].

A manera de resumen, Schulz et al. (1999) [55] reportaron el siguiente orden de inhibición para la actividad de los catalizadores de HDT por diferentes heterocompuestos orgánicos e hidrocarburos aromáticos: hidrocarburos saturados y mono-aromáticos < aromáticos condensados = compuestos oxigenados = H_2S < compuestos sulfurados < compuestos de nitrógeno básico. Sin embargo, las investigaciones continúan y nuevos aportes son publicados alrededor del mundo.

4.4 Metodología

Un gasóleo de vacío pesado, previa y severamente hidrotratado, (VGOH matriz), un gasóleo liviano (LVGO), y una base parafinica (BP), fueron seleccionados como cargas principales. Los compuestos puros mezclados en el VGOH matriz fueron: dibenzotiofeno (DBT), acridina (ACR), carbazol (CBZ) y antraceno (ANT), bajo un diseño de experimentos apropiado. El LVGO fue mezclado con DBT, agua, y compuestos aromáticos tales como tetralina (TET), naftaleno (NAF) y pireno (PIR), en diferentes concentraciones. En la misma forma, la base parafinica (BP) fue mezclada con DBT, ACR, CBZ, TET, ANT y agua. Más de 41 corridas fueron llevadas a cabo en planta piloto para poder establecer una base de datos que permitiera ganar comprensión en los efectos inhibitorios y/o promotores para las reacciones simultáneas de HDS, HDN, y HDA. En las Tablas 4.4, 4.5, y 4.6 se presentan las composiciones de las mezclas de compuestos puros con el VGOH Matriz, el LVGO y la BP, respectivamente; mientras que las propiedades de las cargas se presentan en la Tabla 4.7.

Las cargas (puras y mezcladas con los compuestos puros) fueron analizadas apropiadamente, y sometidas a hidrotratamiento en planta piloto a temperaturas entre 330 y 370 °C. Los resultados completos de los análisis fisicoquímicos son presentados en los Anexos A3 (VGOH Matriz), A4 y A5 (Base Parafinica), y A6, A7, A8, A9 (LVGO).

La planta piloto de HDT y las técnicas analíticas empleadas para el seguimiento de estas transformaciones, han sido descritas en el Capítulo II de esta investigación.

Tabla 4.4. Composiciones (%peso) de las mezclas del gasóleo de vacío matriz (VGOH Matriz) con compuestos puros.

Compuesto	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
DBT	-	2.0	2.0	2.0	-	2.0	-	-	2.0	2.0
ACR	-	-	0.5	-	-	0.5	-	-	-	-
CBZ	-	-	-	0.5	2.0	2.0	0.3	-	-	-
ANT	-	-	-	-	-	-	1.0	5.0	-	5.0
Agua	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-

Tabla 4.5. Composiciones (%peso) de las mezclas del gasóleo de vacío liviano (LVGO) con compuestos puros

Compuesto	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
DBT	-	3		3	-	3	-	-	3	-	1	-	-	1	-	-	1	-
TET	-	-	25	25	-	-	-	-	-	5	5	5	-	-	-	-	-	-
NAF	-	-	-	-	25	25	-	-	-	-	-	-	5	5	5	-	-	-
ANT	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PYR	-	-	-	-	-	-	-	10	10	-	-	3	-	-	3	5	5	5
Agua	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3

Tabla 4.6. Composiciones (%peso) de las mezclas de base parafinica (BP) con compuestos puros

Compuesto	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
DBT	-	-	-	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-
ACR	-	0.3	-	0.3	-	0.3	-	-	0.3	0.3	-	-	-
CBZ	-	-	0.3	0.3	-	-	0.3	-	0.3	0.3	0.3	-	-
ANT	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	0.3	0.3	-	2.0
Agua	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.0	-

Tabla 4.7. Principales propiedades fisicoquímicas de las cargas empleadas

		VGOH Matriz	LVGO	PB
Punto de ebullición	°C	330-510	230-400	360-440
Azufre (S)	ppm	530	170	<150
Nitrógeno Total (Nt)	ppm	267	148	<100
Nitrógeno básico (Nb)	ppm	75	61	20
AROMATICOS				
Mono-aromáticos	% peso	4.72	3.85	1.20
Di-aromáticos	% peso	1.22	4.88	0.03
Tri-aromáticos	% peso	1.10	3.65	0.04
Poli-aromáticos	% peso	0.34	0.69	0.01

4.5 Resultados y discusión

4.5.1 HDT de VGOH Matriz y compuestos puros

Compuestos puros como ACR, CBZ, ANT, y agua, fueron mezclados en el VGOH matriz enriquecido con 2.0% de DBT. Fue observado que 0.5% de ACR tuvo un leve efecto

inhibitorio disminuyendo la conversión de HDS en 1.0%, mientras que 0.5% de CBZ, así como 0.5% de ANT tuvieron un efecto promotor sobre la HDS del VGOH matriz, incrementando la conversión en 1.2 y 3.0%, respectivamente. También fue encontrado un muy interesante efecto promotor por parte del agua (5.0%), incrementando la conversión de HDS en 4.2%. El contenido total de compuestos aromáticos luego del HDT, cuando 5.0% de agua fue emulsionada, no presentó ningún cambio aparente. Sin embargo, mediante un análisis de las transformaciones de aromáticos por familia, se observó que existía un efecto promotor en la saturación de mono-aromáticos (MA); el mismo efecto, aunque en menor magnitud, se observó para la conversión de di-aromáticos; ningún efecto aparente hubo para la conversión de los tri-aromáticos, pero la conversión de poli-aromáticos se vio medianamente inhibida por esta molécula. Un resumen de los efectos de los compuestos puros seleccionados sobre la HDS del VGOH matriz es presentado en la Figura 4.1.

Con respecto a la remoción de nitrógeno, fue observado que 0.5% de ACR tuvo efectos inhibitorios, incrementando el contenido final de nitrógeno básico en 15% luego del hidrotratamiento. Sin embargo, 0.5% de CBZ tuvo un fuerte efecto promotor sobre los contenidos finales de ambos tipos de nitrógeno (Nb y Nnb), disminuyendo los contenidos finales en 20 y 40% aproximadamente. De otro lado, 0.5% de ANT también presentó un efecto promotor sobre el contenido de Nnb en la misma magnitud que el CBZ, un 40%, pero ningún efecto aparente fue observado para el contenido final del Nb. El agua, por su parte, presentó un efecto negativo sobre el Nb, incrementando su contenido final en 20%, pero en cambio, presentó un fuerte efecto positivo sobre el contenido final de Nnb, disminuyéndolo en un 50%. La composición final para los contenidos de Nb y Nnb después del HDT para el VGOH matriz más los compuestos puros son presentadas en las Figuras 4.2 y 4.3.

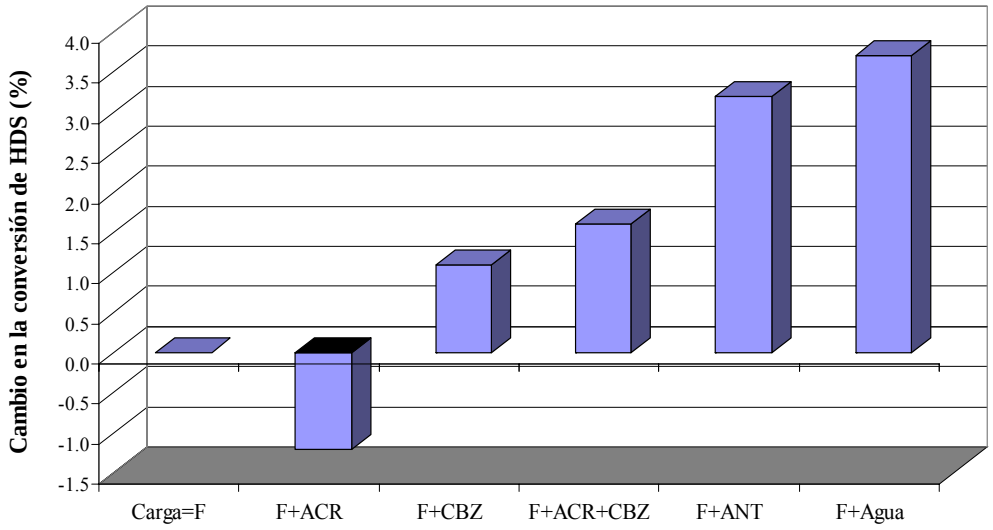


Figura 4.1. Efecto de compuestos puros sobre la conversión de HDS de VGOH matriz

*Carga = F =VGOH Matriz + DBT (2.0%). Concentraciones de 0.5% para ACR, CBZ, ANT, y de 5.0% para agua.

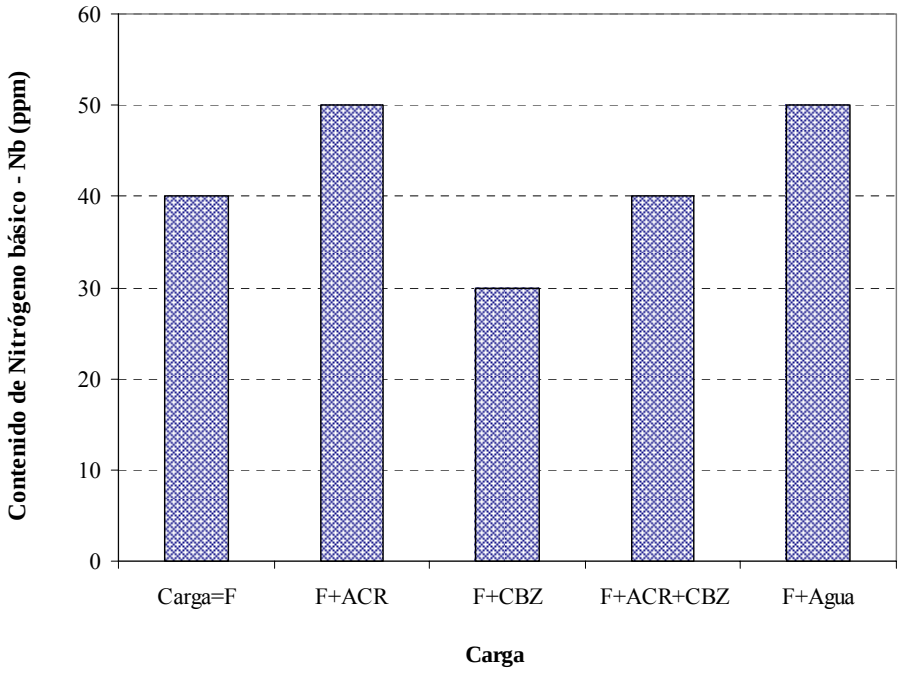


Figura 4.2. Contenido final de nitrógeno básico (Nb) después del HDT del VGOH Matriz más compuestos puros.

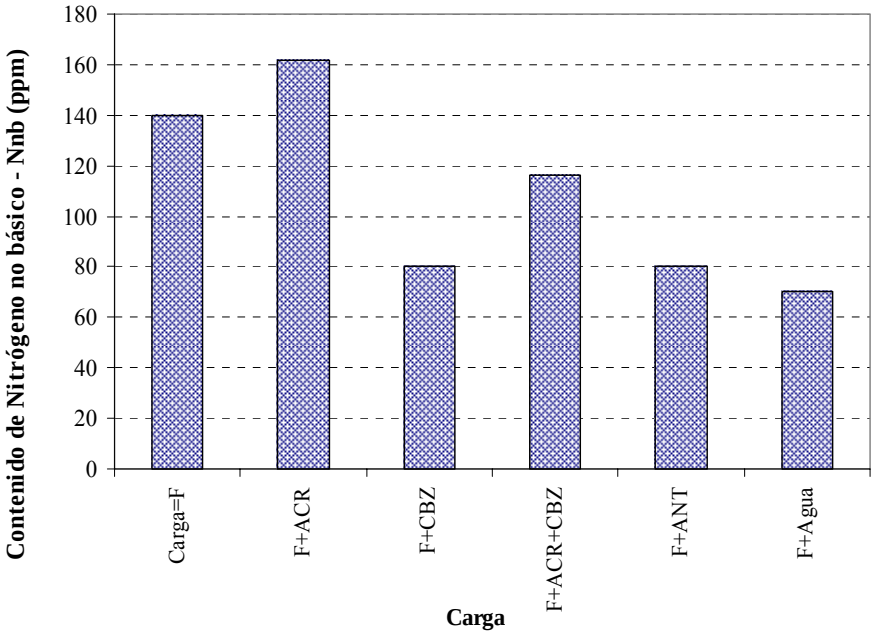


Figura 4.3. Contenido final de nitrógeno no-básico (Nnb) después del HDT del VGOH Matriz más compuestos puros.

4.5.2 HDT de LVGO y compuestos puros

El efecto de compuestos aromáticos sobre la HDS fue obtenido, en un primer caso, a través de la adición de 25% de tetralina (TET), o 25% de naftaleno (NAF) mezclados en un LVGO enriquecido con 3.0% de DBT. En ambos casos, se observó un efecto inhibitorio sobre la HDS, reduciendo la conversión en 5% aproximadamente, para ambas mezclas.

En un segundo caso, la adición de 5.0% de TET, 5.0% de NAF, o 5.0% de PIR mezclados separadamente en el LVGO enriquecido con 1.0% de DBT, no mostró ningún efecto aparente inhibitorio o promotor sobre la HDS.

Con respecto al efecto de aromáticos sobre la HDN, no se observo ningún efecto del NAF sobre los contenidos finales de Nb o Nnb, en ninguno de los dos casos. Sin embargo, fue observado un efecto promotor de la adición de TET en la disminución del contenido final de Nb para el primer caso, en aproximadamente un 15%; mientras que ningún efecto fue detectado para el segundo caso.

En otra prueba, el VGO fue mezclado con 10% de ANT y fue hidrotratado a 350 °C. Los resultados mostraron inhibición para HDS, disminuyendo la conversión en 7.0%, pero una promoción para la HDN, incrementando la conversión en 13 y 16% para Nb y Nnb, respectivamente. También fue probado el efecto del agua sobre la HDN, mezclando 0.5% de ACR y 3.0% de agua en el LVGO, y entonces comparando con la misma muestra hidrotratada pero sin el agua emulsionada. No se observó ningún efecto en el contenido final de Nb, pero un efecto positivo, incrementando la remoción de Nnb de 8.0% fue detectado.

Por otro lado, una observación interesante acerca de la conversión de compuestos poli-aromáticos (cuatro anillos y más) fue hecha: cuando DBT estuvo presente en las mezclas de LVGO con moléculas aromáticas, la conversión de poli-aromáticos siempre fue mayor. Esta observación fue confirmada analizando el contenido de poli-aromáticos en la mezclas de TET/DBT, y NAF/DBT (25/3%), y comparándolas con las muestras hidrotratadas sin DBT. Los resultados mostraron una disminución de 91 y 84% en el contenido de poli-aromáticos, con respecto a las muestras hidrotratadas sin DBT. En la misma forma el efecto de emulsionar agua en el LVGO fue positivo cuando se probaron mezclas de TET/agua, y NAF/agua en concentraciones de 5.0 y 3.0% para cada pareja. Sin embargo la extensión del efecto positivo fue menor con respecto al DBT. Contrastando con este comportamiento, la mezcla de agua (3.0%) mezclada con PIR (5.0%) en el LVGO, mostró un efecto negativo sobre la conversión de poli-aromáticos. Lo anterior indica que el agua afecta positivamente a los aromáticos menores y no así a los aromáticos mayores. Los comportamientos son mostrados en la Figura 4.4 para las mezclas de TET, NAF, ANT, y PIR con DBT o agua en el LVGO.

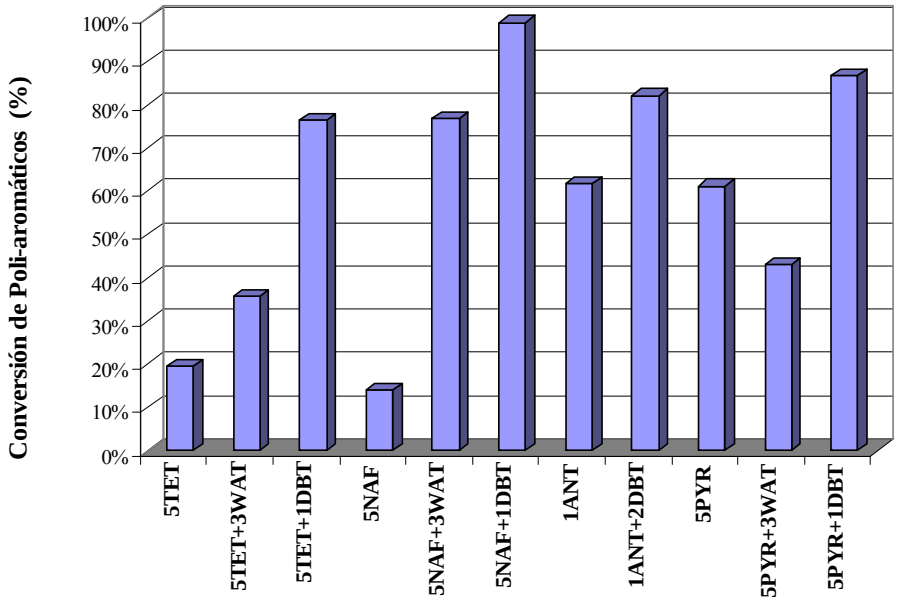


Figura 4.4. Conversión de poli-aromáticos luego del HDT del LVGO con compuestos puros. 5TET=5% de TET, 3WAT=3% de Agua, 1DBT=1% de DBT, 5NAF=5% de NAF, 1ANT=1% de ANT, 5PYR= 5% de PIR.

4.5.3 HDT de base parafínica (BP) con compuestos puros

Fue encontrado que 0.3% de ACR y 0.3% de CBZ presentaron efectos inhibitorios sobre la HDS de la base parafinica (BP) enriquecida con 1.5% de DBT. Para este caso, ACR mostró más inhibición que el CBZ. La ACR disminuyó la conversión de HDS en 1.2%, mientras que el CBZ la disminuyó en 0.5%; sin embargo, cuando 0.3% de ANT fue adicionado combinado con ACR y CBZ, el efecto resultante fue promotor sobre la HDS, incrementando su conversión en 1.3%. En el mismo caso, no se apreció ningún efecto sobre la HDN. De otro lado, cuando 3.0% de agua fue emulsionada en la mezcla de BP con DBT, ningún efecto aparente fue detectado para HDS o para HDA.

Otros efectos de compuestos aromáticos y de agua sobre HDS y HDN, desafortunadamente no fueron posibles de determinar, debido a la baja composición adicionada a la BP y a la sensibilidad de las técnicas analíticas para estas mediciones. En este caso, los mínimos requeridos de detención para azufre y nitrógeno son de 150 y 100 ppm respectivamente en

cada muestra, y sin embargo, luego del HDT estos contenidos resultaron menores a estos valores para varias de las mezclas diseñadas.

4.5.4 HDT de emulsiones

Nuevos experimentos con base en las observaciones para el hidrotratamiento cuando agua es empleada como compuesto emulsionado, fueron desarrollados usando otros tipos de VGO's, y diferentes concentraciones de agua.

Previamente fue mencionado que el efecto del agua sobre a HDA fue medido por medio de la emulsión de 3.0% de agua en un LVGO enriquecido con 5.0% de TET, NAF, o PIR. Los resultados mostraron una influencia positiva hacia la conversión de aromáticos en los casos de mono y di- aromáticos, disminuyendo el contenido final en 12.0 y 8.0% respectivamente; sin embargo, influencia negativa fue detectada para el caso del PIR, donde la conversión disminuyo en 15%.

También fue evaluada la influencia del agua en un VGO, emulsionándolo con 5.0 y 10% de agua, y entonces sometido a HDT. Cuando la concentración fue de 5.0% no se detectaron efectos sobre la HDS, pero disminuyó la conversión de HDN en 15%. Cuando 10% de agua fue emulsionada, un fuerte efecto inhibitorio fue obtenido tanto para HDS como para HDN, disminuyendo sus conversiones en n 20 y 22%, respectivamente.

Un resumen de los resultados generales para efectos promotores e inhibidores de los compuestos puros seleccionados, incluyendo una representación de su extensión sobre las principales reacciones de HDT, es presentado en las Tablas 4.8 y 4.9.

Tabla 4.8. Resumen de efectos inhibitorios y promotores sobre HDS, HDN y HDA

Inhibición leve (-), inhibición moderada (--), inhibición fuerte (---), sin efectos (o), promoción leve (+), promoción moderada (++), promoción fuerte (+++), promoción muy fuerte (++++).

Compuesto	Carga	HDS		HDN				HDA	
				Nb		Nnb		total	
Acridine	VGOH matriz + 2DBT	-	0.7%			--	12%		
Acridine	PB +1.5DBT	-	1.2%	**o**	0%	**o**	0%		
Carbazol	VGOH matriz	**o**	0%	**o**	0%				
Carbazol	VGOH matriz + 2DBT	+	1.5%	+++	15%	+++	40%		
Carbazol	VGOH matriz +2DBT +0.5ACR	+	2.0%			++	15%		
Carbazol	PB+1.5DBT	-	0.5%	**o**	0%				
Antraceno	VGOH matriz	++	3.0%	**o**	0%	++	15%		
Antraceno	VGOH matriz +2DBT	+++	5.0%	**o**	0%	+++	45%		
Antraceno	VGOH matriz +0.5CBZ	+++	6.0%	+	8%	++	22%		
Antraceno (10%)	MVGO	--	4.0%	+++	15%	+++	40%		
Tetralina (25%)	LVGO +3DBT	--	4.3%	++	12%	**o**	0%		
Tetralina (5%)	LVGO	**o**	0%	**o**	0%	**o**	0%		
Naftaleno (25%)	LVGO +3DBT	--	4.1%	**o**	0%	**o**	0%		
Naftaleno (5%)	LVGO	**o**	0%	**o**	0%	**o**	0%		
Pireno (5%)	LVGO	**o**	0%	**o**	0%	**o**	0%		
Agua (5%)	PB +1.5DBT	**o**	0%					**o**	0%
Agua (5%)	VGOH matriz +2DBT	++	4.2%	---	20%	++++	50%	**o**	0%
Agua +Acridina	LVGO			**o**	0.0%	++	8.0%		
Agua +Tetralina	LVGO							++	8%
Agua +Naftaleno	LVGO							++	6%
Agua +Pireno	LVGO							--	12%

Tabla 4.9. Resumen de efectos del agua sobre las familias de aromáticos

Compuesto	Carga	Familias aromáticas							
		mA		dA		tA		pA	
Agua (5%)	PB +1.5DBT	**o**	0%	**o**	0%	**o**	0%	**o**	0%
Agua (5%)	VGOH matriz +2DBT	+	1.0%	**o**	0%	-	2.0%	--	5.0%
Agua +Tetralina	LVGO	-	4.0%	+	2.0%	+	2.0%	+++	22%
Agua +Naftaleno	LVGO	-	4.0%	+	1.0%	+	5.0%	+++	20%
Agua +Pireno	LVGO	---	16%	-	7.0%	-	7.0%	---	15%

4.6 Discusión

Los efectos inhibitorios de acridina sobre reacciones de HDS han sido ampliamente reportados en la literatura, y explicados en gran medida por la adsorción competitiva de compuestos básicos sobre los sitios ácidos del catalizador, inhibiendo principalmente la ruta de hidrogenación (HYD) de los anillos aromáticos, más que la ruta de desulfurización directa (DDS) [63,122,179]. Resultados inhibitorios de carbazol y otros compuestos órgano-nitrogenados sobre las mismas reacciones, también han sido publicados [132,182,188], reportando inhibiciones en algunos casos más bajas con respecto a compuestos básicos [129,131], y en otros casos, considerando inhibiciones de la misma magnitud [180,187]. Algunos investigadores argumentan que compuestos no-básicos de rápida hidrogenación se transforman en compuestos básicos de fuerte adsorción (y baja velocidad de desorción) bloqueando los sitios ácidos del catalizador [127,181]. Otros investigadores afirman que simplemente, los compuestos de nitrógeno son o fuertemente adsorbidos, o polimerizados sobre la superficie del catalizador, inhibiendo otras reacciones [130,182].

Pocas investigaciones han reportado un efecto promotor de moléculas de nitrógeno sobre las reacciones de HDT [186,189]. En este trabajo, un efecto positivo del carbazol hacia las reacciones de HDS y HDN (Nb y Nnb) en el gasóleo hidrotratado, fue observado. Una posible explicación puede ser que a altas presiones, el nitrógeno o sus especies disociativas pueden actuar como co-catalizadores para otras reacciones simultáneas, ya sea controlando, o creando nuevos sitios activos en el catalizador [18] responsables por la ruta de hidrogenación (HYD), o ya sea reemplazando algunos sitios de hidrogenólisis directa (DDS) por nuevos sitios de HYD. El efecto opuesto fue encontrado cuando CBZ se mezcló en una base parafínica, lo que puede ser explicado por la casi total ausencia de otros aromáticos poli-condensados que pudieran tomar ventaja de estos sitios activos de HYD recientemente creados o de aquellos que reemplazaron a los sitios iniciales de DDS. Este comportamiento está de acuerdo con los efectos inhibidores reportados a presiones moderadas usando ya sea cargas livianas, o usando moléculas modelo en solventes puros.

El efecto de diferentes moléculas aromáticas sobre las reacciones seleccionadas de HDT en el LVGO, cuando las concentraciones fueron bajas, fue casi insignificante. Sin embargo, cuando moléculas aromáticas fueron agregadas en altas concentraciones (25%), leves inhibiciones sobre HDS pero mínimos efectos sobre HDN, fueron detectados. En general, ha sido reportado que la influencia de aromáticos policíclicos es despreciable o muy baja [39,63,178]. Del mismo modo ha sido publicado que la influencia del tolueno sobre la HDS del DBT y del 4,6 DMDBT es despreciable [190], sin embargo, inhibiciones moderadas sobre reacciones de HDS de DBT y DBT´s alquil sustituidos cuando naftaleno (di-aromático) estaba presente, también se han reportado [17]. En este trabajo la adición de antraceno (tri-aromático) presentó efectos positivos sobretodo en la remoción de nitrógeno, aunque simultáneamente leves inhibiciones para la HDS del VGO fue observada. A este respecto, es posible decir que a las condiciones de operación industriales, los poli-aromáticos parcialmente hidrogenados también podrían reemplazar sitios activos de DDS por nuevos sitios de HYD, favoreciendo selectivamente las reacciones de HDN sobre aquellas típicas de HDS.

En referencia al efecto promotor del DBT sobre la saturación de aromáticos policíclicos, es reconocido el efecto promotor que presentan ciertos niveles de H_2S (producto de reacciones de hidrogenación de moléculas de azufre) con el propósito de mantener sulfurizado el catalizador, y de esta manera ayudar en la hidrogenación de otras reacciones de HDT [20,192,194], sin embargo niveles superiores de H_2S podrían conducir a fuertes inhibiciones principalmente en la ruta de DDS, donde probablemente sea adsorbido, pero como consecuencia favorecería la ruta de HYD, donde los poli-aromáticos (más reactivos que los demás aromáticos) son adsorbidos con mayor facilidad, ayudando a su conversión.

El efecto del agua parece despreciable en cargas livianas, pero muy positivo para la remoción de azufre y nitrógeno no-básico en los VGO. De la misma forma, agua parece ayudar en la saturación de aromáticos, disminuyendo su efecto con el incremento en el número de anillos aromáticos. El efecto promotor podría ser explicado por la presencia de un posible hidrógeno obtenido a partir de posibles reacciones de *water gas shift reaction*

(WGSR: agua + CO = H_2 + CO_2), que fuese más activo que el hidrógeno externo que se alimenta a las plantas, y de esta manera, afectar positivamente algunas reacciones por la ruta de HYD. También es considerado, que la presencia de vapor de agua puede ayudar a remover compuestos de la superficie del catalizador [192], o que el agua puede ayudar en la desorción de compuestos fuertemente adsorbidos. Es posible que el agua se adsorba y desorba rápidamente de los sitios catalíticos de DDS, ayudando a la desorción de compuestos cercanos fuertemente adsorbidos, o removiendo depósitos de nitrógeno polimerizado o depósitos de coque de la superficie catalítica, tal como se pudo verificar en varias muestras de productos hidrotratados donde partículas de carbón fueron detectadas.

Incuestionablemente, las propiedades de la carga y las condiciones operativas presentan una gran influencia sobre los resultados de los procesos de HDT. Los tipos de moléculas aromáticas, sulfuradas, o nitrogenadas en las cargas reales, dependen de la naturaleza y del origen del crudo, variando la disposición y el grado de sustitución de anillos nafténicos, así como la longitud de sus ramificaciones. Todas estas variaciones afectan la reactividad dentro del proceso [122]. Por lo tanto, bajo las mismas condiciones operativas, las características de los productos de HDT serán diferentes para cada tipo de carga real, mientras que en las investigaciones usando moléculas modelo y solventes puros, difícilmente los efectos de inhibición o promoción llegarán a ser aquellos presentados dentro de las cargas reales.

4.7 Conclusiones

Los principales resultados obtenidos a partir de adiciones de compuestos puros a fracciones del petróleo, bajo las concentraciones y condiciones operativas de la investigación, fueron: Acridina presentó efectos inhibitorios sobre HDS y HDN del VGOH matriz y base parafínica (BP). Carbazol mostró efectos inhibitorios para HDS en BP pero efectos promotores en HDS y HDN de VGOH matriz. Antraceno produjo efectos promotores sobre HDS de VGOH matriz y BP, así como fue promotor en la reducción de Nb en la BP. Cuando se usaron altas concentraciones de antraceno (10%) se encontraron efectos inhibitorios para HDS pero promotores para HDN (Nb y Nnb). Agua tuvo efectos positivos

en la reducción de azufre y Nnb pero fue inhibidor para Nb en el VGOH matriz. No se detectaron efectos aparentes en mezclas de agua con BP, pero el agua ayudó a la saturación de mono-aromáticos y di-aromáticos, mínimos efectos fueron observados en tri-aromáticos, y negativa influencia fue detectada para la hidrogenación de los poli-aromáticos. Con el propósito de explicar los efectos promotores fue considerado que a altas presiones, compuestos de nitrógeno, aromáticos, o sus especies disociativas pueden actuar como co-catalizadores en reacciones simultáneas, ya sea controlando o creando nuevos sitios activos responsables por la ruta de hidrogenación (HYD), o reemplazando sitios existentes de hidrogenólisis directa (DDS) por nuevos sitios de HYD. También fue considerado que el efecto promotor del agua sobre las reacciones de HDT, puede ser debido a que el agua se adsorbe y desorbe rápidamente de los sitios catalíticos de DDS, ayudando a la desorción de compuestos cercanos fuertemente adsorbidos, o removiendo depósitos de coque o material polimerizado de la superficie del catalizador.

Finalmente, algunos aspectos que merecerían una mayor atención en esta área del conocimiento podrían ser: considerar más profundamente los posibles efectos que puedan tener la temperatura y la presión en mitigar las inhibiciones o transformarlas en promociones. Considerar que los compuestos parcialmente hidrogenados puedan tener efectos más significativos que los compuestos originales; y como último aspecto, revisar más profundamente los posibles efectos del agua emulsionada durante las reacciones de hidrotratamiento profundo de fracciones livianas del petróleo.

5. INVESTIGACIÓN DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE AGUA SOBRE LOS PROCESOS DE HIDRODESULFURIZACIÓN, HIDRODESNITROGENACIÓN E HIDRODESAROMATIZACIÓN EN FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO

5.1 Resumen

Fondos de vacío desasfaltados (DMO) emulsionados con agua a concentraciones de 2.5, 5.0, 7.5 y 10.0 %, fueron hidrotratados en planta piloto. En este capitulo, los efectos de la concentración de agua y de la temperatura del proceso de hidrotratamiento (HDT) fueron investigados sobre los comportamientos de las curvas de destilación y sobre los cambios en los contenidos de azufre (HDS), nitrógeno (HDN), metales (HDM), familias de aromáticos (HDA), y carbón Conradson, principalmente.

Palabras clave: Hidrodesulfurización, hidrodesnitrogenación, hidrodesaromatización, hidrodesmetalización, DMO, emulsiones, SimDis.

5.2 Introducción

La necesidad de mejorar catalizadores y procesos ha llevado a revisar todas las posibles variables que puedan limitar las reacciones de hidrotratamiento (HDT) al interior de las cargas reales. Efectos inhibitorios y promotores, de productos de reacción y diferentes compuestos presentes en las cargas han sido ampliamente reportados [17,22,34,63,106,114,131], sin embargo el efecto del agua sobre las reacciones de HDT de cargas reales ha recibido menos atención, más aun cuando el agua es retirada en boca de pozo cuando extrae el petróleo, y en general es considerada indeseable en las operaciones de refinería. Recientemente ha sido observado un efecto positivo por la adición de agua a corrientes pesadas que se hidrotratan en la Refinería de Barracabermeja (Ecopetrol-Colombia), sin tener claridad en las transformaciones que produce. Por tal razón, el propósito del presente capítulo fue analizar simultáneamente las variaciones en los contenidos de azufre, nitrógeno, aromáticos, metales, carbón Conradson, relación hidrógeno/carbono, y otras propiedades físico-químicas, durante el HDT de un DMO a condiciones industriales de operación, teniendo en cuenta la adición de agua en diferentes

concentraciones y diferentes temperaturas de procesamiento. Tal trabajo permitirá ganar comprensión en los efectos inhibitorios o promotores del agua sobre fracciones pesadas del petróleo y ayudará en el entendimiento del proceso industrial.

5.3 Estado del Arte

Compuestos órgano-oxigenados han sido reportados como inhibidores para el HDT de moléculas modelo como benzotiofeno (BT) y dibenzotiofeno (DBT) [179,181,195], o como inhibidores/promotores en reacciones de hidrodesnitrogenación (HDN) [114,181,193], o con efectos mínimos sobre el HDT de otros compuestos oxigenados [196]. Algunos investigadores han encontrado inhibiciones sobre la HDS cuando agua está presente, sugiriendo limitaciones en la adsorción del "di-hidrógeno" en lugar de la competencia por los sitios activos del catalizador [25].

Laurent y Delmon (1994) [196] estudiaron el efecto de agua, amoniaco y H_2S en el hidrotratamiento de diferentes grupos oxigenados (cetonas, carboxílicos, metoxi-fenoles) usando catalizadores NiMo y CoMo y trabajando con mezclas de compuestos modelo. Encontraron que el efecto del agua en los parámetros cinéticos es bastante bajo para ambos catalizadores, mientras que la hidrogenación del grupo cetona y la conversión de los grupos esteres carboxílicos son levemente inhibidas. La variación obtenida en la constante de velocidad de reacción para el catalizador NiMo es apenas el error experimental mientras que para el CoMo disminuye cerca de 20% al adicionar una gran cantidad de agua. La velocidad de conversión del guayacol (GUA) no se modifica por la adición de agua. Al mismo tiempo trabajaron en un reactor batch con un catalizador presulfurizado $NiMo/Al_2O_3$ tratado con y sin vapor de agua puro, o en mezcla con H_2S. A condiciones estándar de hidrotratamiento encontraron que el agua causa disminución en la actividad catalítica de 2/3 con respecto al catalizador fresco en menos de 60 h, pero no afecta la selectividad de las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis. El agua también causó una pequeña perdida en el área superficial del catalizador y ocasionó una cristalización parcial de la alúmina soportada a fase bohemita.

Chadwick et al. (1996) [198] estudiaron el efecto de agregar agua y amoniaco en la cinética de hidrogenación de tetralina a decalina a 7 MPa y 330°C usando un catalizador PNiMo/Al_2O_3 en presencia de H_2S. Encontraron que la actividad de hidrogenación disminuye al aumentar la concentración de agua, sin embargo, este efecto se ve limitado por la presencia de H_2S, ya que disminuye la influencia del agua a medida que aumenta su concentración. Adicionalmente, la inhibición debida al agua no es complemente reversible, aunque a altas concentraciones de H_2S la reversibilidad aumenta. No observaron cambios en la estructura del catalizador debidos a la presencia de agua, sin embargo sugirieron que a largo plazo podrían generarse desactivaciones ocasionadas por cambios en la dispersión Mo/alúmina.

Siewe et al. (1998) [139] usaron catalizadores dispersos durante la investigación de la HDS de un diesel, probando diferentes medios de hidrogenación como: H_2, H_2/H_2O, y H_2 generado a partir de CO/H_2O mediante WGSR (Water Gas Shift Reaction), donde encontraron que el medio más efectivo de HDS fue la adición de H_2; mientras similares niveles de HDS se obtuvieron usando H_2/H_2O, CO/H_2O. Encontraron que aparentemente la adición de agua en la carga disminuye la actividad de HDS, mientras que el H_2 generado in situ provee al menos la misma eficiencia en remoción de S que cuando se usa H_2 externo en presencia de agua. La adición de agua no tiene efectos aparentes en las características físicas de los productos de la reacción, sin embargo se observa que la presencia de agua inhibe aparentemente la actividad de los catalizadores. Concluyeron que la inhibición era causada porque el agua dificulta la creación de especies activas sulfuradas y facilita su re-oxidación, con base en resultados obtenidos por XRD y TGA para los catalizadores, donde los precursores catalíticos se convirtieron en sulfuros y óxidos metálicos.

El efecto de la adición de 30% de agua mezclada con CO en el HDT de Crudo Reducido Khafji con 4.39% de S, usando catalizador CoMo/Al_2O_3, en un reactor batch a 4.0 MPa y 400 °C, fue reportado por Takemura et al. (1981) [199], encontrando que la adición de agua disminuyó de 8.2 a 5.1% la desulfurización. Pareciera entonces, que el efecto inhibidor es mayor en catalizadores soportados que en sistemas de catalizador disperso.

Por otra parte, Mizutani et al., 2004 [200] reportaron el HDT de un residuo atmosférico mezclado con agua, con el propósito de observar posibles cambios en la actividad de los catalizadores. Encontraron incremento en las actividades de HDS y de HDM, disminuyendo la desactivación del catalizador y reduciendo la cantidad de coque sobre la superficie.

En general, conclusiones contradictorias han sido reportadas sobre el efecto del agua en reacciones de HDT con mezclas de moléculas modelo [201]. Del mismo modo, los efectos del agua sobre el HDT de cargas reales no son claros, y en la mayoría de investigaciones las condiciones experimentales no son relevantes a las de los procesos industriales.

5.4 Parte Experimental

Un fondo de vacío desasfaltado, comúnmente llamado DMO, fue utilizado como carga principal, y sus características fisicoquímicas principales son mostradas en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Características de la carga (DMO) empleada en las emulsiones

Propiedad	Unid.	Valor
Rango de destilado (SimDis)	°C	330-715
Porcentaje recuperado (SimDis)	% p	84.4
Densidad a 15ºC	g/mL	0,9598
Gravedad API	º API	15,8
Índice de refracción a 70ºC	N/A	1,5167
Azufre total	ppm	12300
Nitrógeno básico	ppm	840
Nitrógeno total	ppm	2760
Níquel	ppm	9.69
Vanadio	ppm	12.44
Carbón Conradson	% p	4.03
Aromáticos UV-Vis		
Mono-aromáticos	% p	4.82
Di-aromáticos	% p	3.79
Tri-aromáticos	% p	4.01
Poli-aromáticos	% p	5.08
C elemental	% p	86.43
H elemental	% p	12.21

Agua natural fue emulsionada al DMO en concentraciones de 2.5, 5.0, 7.5, y 10.0 % (peso), junto con un agente emulsificante (propiedad del Instituto Colombiano del Petróleo Ecopetrol-ICP) que varió entre 0.2 y 0.3% (peso) utilizando un equipo de mezcla a 2000 RPM. Un diseño factorial de experimentos fue desarrollado previamente para determinar las concentraciones de agente emulsificante y la velocidad de agitación óptimas que evitaran un rompimiento de las emulsiones, las cuales fueron hidrotratadas en planta piloto a temperaturas de 350, 370, y 390 °C, 10 MPa de presión, 1.1 h^{-1} de velocidad espacial, y 625 Nm3/m3 de relación hidrogeno/carga. Cinco (5.0) Kg de cada emulsión fueron preparados para llevar a cabo las corridas de HDT en la planta piloto. Para cada emulsión 12 horas de corrida fueron permitidos con el propósito de estabilizar el proceso a la primera temperatura antes de tomar la muestra de producto hidrotratado. Periodos posteriores de 8 horas fueron definidos para estabilizar el proceso a cada nueva temperatura, antes de tomar las respectivas muestras. Combustible diesel (ACPM) que sirviera para limpiar la planta y asegurar condiciones comparables, fue corrido por la planta durante 12 horas antes de alimentar una nueva emulsión.

La planta piloto de HDT y las técnicas analíticas empleadas para el seguimiento de estas transformaciones, han sido descritas apropiadamente en el capítulo II de este trabajo. La matriz completa de los resultados analíticos para estas pruebas es presentada en los Anexos A10, A11 y A12, al final de este documento.

5.5 Resultados y discusión

En los productos del hidrotratamiento de las emulsiones que contenían de 5.0 a 10.0 % de agua fue observada la presencia de pequeñas gotas condensadas de agua en el fondo de los recipientes recolectores, indicando que el proceso de HDT induce a que las emulsiones se rompan y dos fases sean plenamente distinguibles. De igual modo, fueron observadas pequeñas partículas negras sumergidas en estos mismos productos, indicando la presencia de carbón y un posible desprendimiento de depósitos de coque presentes en la superficie de los catalizadores. Por otro lado, durante la operación de la planta piloto fue observado que temperaturas mayores de 370 °C junto con porcentajes de 7.5 % y 10.0 % de agua

emulsionada en el DMO, elevaron la presión en el reactor por encima de los límites de seguridad, e hicieron que vapor de agua se concentrara en el tope del reactor, incrementando drásticamente la temperatura en aquel sector, y activando los mecanismos de control de presión de la planta, hasta retomar condiciones de operación más estables. Sin embargo, todas las corridas pudieron llevarse a cabo, y muestras de cada producto fueron recuperadas para efectuar los análisis fisicoquímicos correspondientes.

En este trabajo, la conversión se ha definido como:

$$X_i = \frac{\%peso \cdot compuesto_i carga - \%peso \cdot compuesto_i producto \cdot hidrotratado}{\%peso \cdot compuesto_i carga} \qquad 5.1$$

Donde *i* puede ser azufre (S), nitrógeno básico (Nb) , nitrógeno no-básico (Nnb), monoaromáticos (MA), diaromáticos (DA), triaromáticos (TA), poliaromáticos (PA), níquel (Ni), vanadio (V), carbón Conradson (CCR), carbono elemental (C), hidrógeno elemental (H), etc.

Los comportamientos para la conversión de los compuestos de azufre, nitrógeno básico y nitrógeno no-básico obtenidos en esta investigación pueden ser apreciados en las Figuras 5.1, 5.2, y 5.3. Como es bien sabido, el incremento en la temperatura de operación favorece la conversión de las reacciones globales de HDS y de HDN [45,63,158,202], lo cual se pudo comprobar en este trabajo para todas las concentraciones de agua empleadas. Fue observado que la adición de agua emulsionada entre 2.5 y 7.5% produce un leve efecto promotor en la conversión de los compuestos de azufre a 350 °C, incrementando la HDS en 2.0% aproximadamente, mientras que efectos inhibitorios fueron detectados a 370 y 390 °C, disminuyendo la HDS en 1.0 y 3.0 % respectivamente. Por su parte, las conversiones de los compuestos nitrogenados tienden a disminuir con el incremento en la cantidad de agua emulsionada, significando efectos inhibitorios sobre la HDN de un modo casi lineal, con caídas en las pendientes de la conversión de 1.5, 1.75 y 3.5 % a 350, 370 y 390 °C respectivamente.

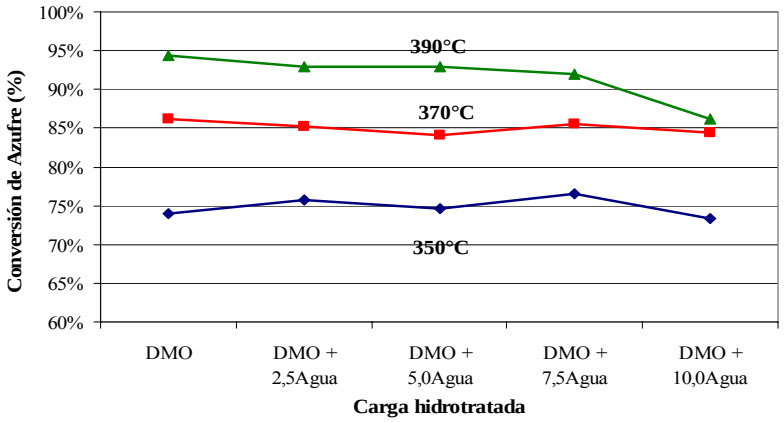


Figura 5.1. Conversión de azufre durante el HDT de emulsiones de DMO-Agua a diferentes temperaturas

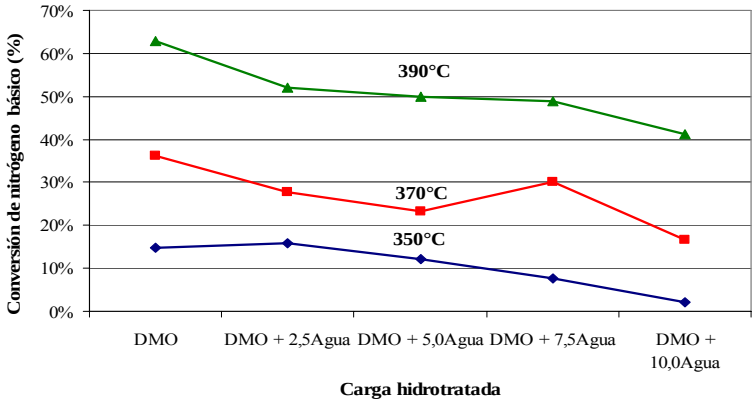


Figura 5.2. Conversión de nitrógeno básico durante el HDT de emulsiones de DMO-Agua a diferentes temperaturas

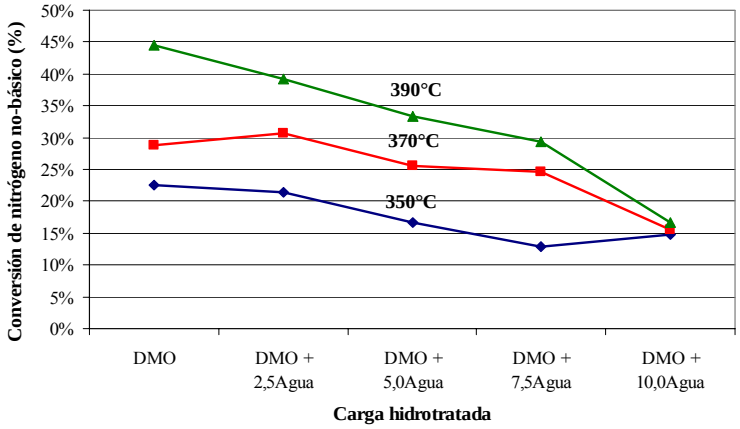


Figura 5.3. Conversión de nitrógeno no-básico durante el HDT de emulsiones de DMO-Agua a diferentes temperaturas

Es bien conocido que durante el hidrotratamiento, los metales (principalmente níquel y vanadio) son depositados como sulfuros metálicos sobre la superficie del catalizador, y como resultado de esta deposición, se envenenan los sitios activos y se taponan las bocas de los poros catalíticos, conduciendo a la desactivación irreversible del catalizador. En la presente investigación, la remoción de metales como níquel (Ni) y vanadio (V) también aumenta con el incremento en la temperatura de hidrotratamiento. Sin embargo, la presencia de agua inhibe la remoción de estos metales, siendo menor la inhibición a medida que la temperatura aumenta. Algunos autores también han encontrado inhibiciones pronunciadas del agua sobre la HDM de residuos pesados [203], sugiriendo que las moléculas de agua se coordinan como ligandos axiales con algunos grupos reactivos de las porfirinas, a través de enlaces con hidrógeno, de esta manera estabilizando los compuestos reactivos e intermedios y por tanto disminuyendo la velocidad de remoción de los metales. Esta interpretación está en oposición con la posible explicación de adsorción competitiva por los sitios activos del catalizador.

Los comportamientos de remoción de níquel y vanadio se pueden observar en las Figuras 5.4 y 5.5.

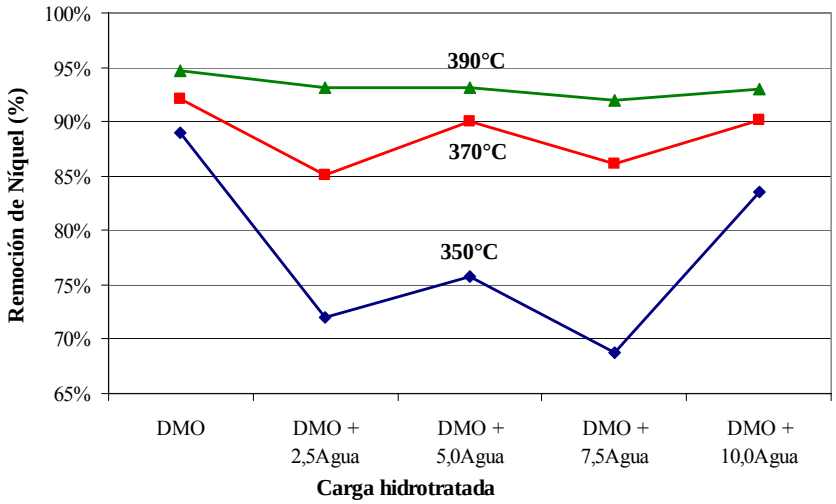


Figura 5.4 Remoción de níquel (Ni) durante el HDT de emulsiones de DMO-Agua a diferentes temperaturas

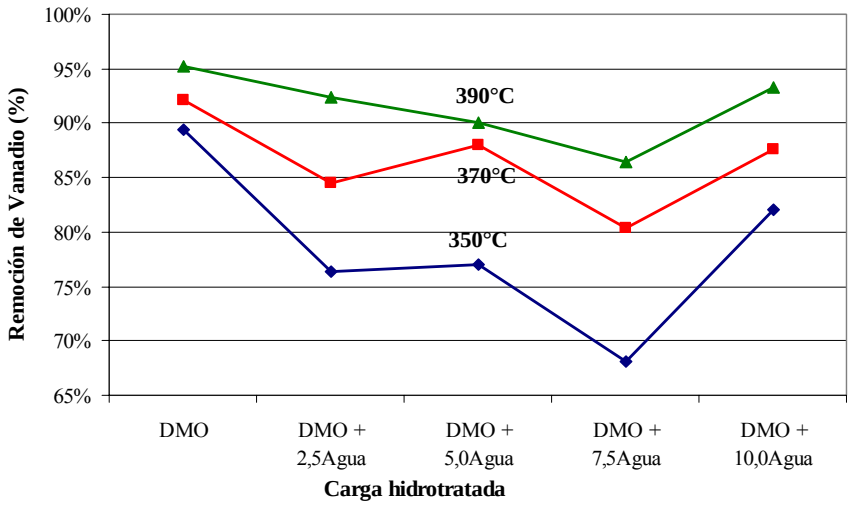


Figura 5.5. Remoción de vanadio (V) durante el HDT de emulsiones de DMO-Agua a diferentes temperaturas

Por otro lado, es conocido que cuando cargas pesadas, como el DMO, son sometidas a procesos de destilación simulada a alta temperatura, no es posible recuperar toda la muestra en el proceso, pues la parte más pesada y correspondiente principalmente a aromáticos policondensados permanece inafectada como fondos de la destilación. En este trabajo fue observado que la adición de agua mejora la cantidad del DMO que puede ser recuperado por los equipos de destilación, alcanzando un máximo de recuperado adicional de 14 % cuando 5% de agua ha sido emulsionada (pasando de 85 a 97%). Lo que significa que el agua vuelve más livianas las cargas, fragmentando moléculas policíclicas altamente condensadas, disminuyendo su peso molecular y haciéndolas más factibles de ser evaporadas. Sin embargo la presencia de mayores concentraciones de agua disminuye este efecto, probablemente por la saturación de la superficie del catalizador con moléculas de agua, lo que impide la adsorción de las moléculas de la carga sobre los sitios catalíticos. El porcentaje de carga recuperada con la adición de agua al DMO luego de su hidrotratamiento es mostrado en la Figura 5.6, mientras que el comportamiento de la destilación simulada para el DMOH y el DMOH con 5% de agua, hidrotratados a 350 °C, es mostrado en la Figura 5.7. Este comportamiento es similar para las otras temperaturas estudiadas.

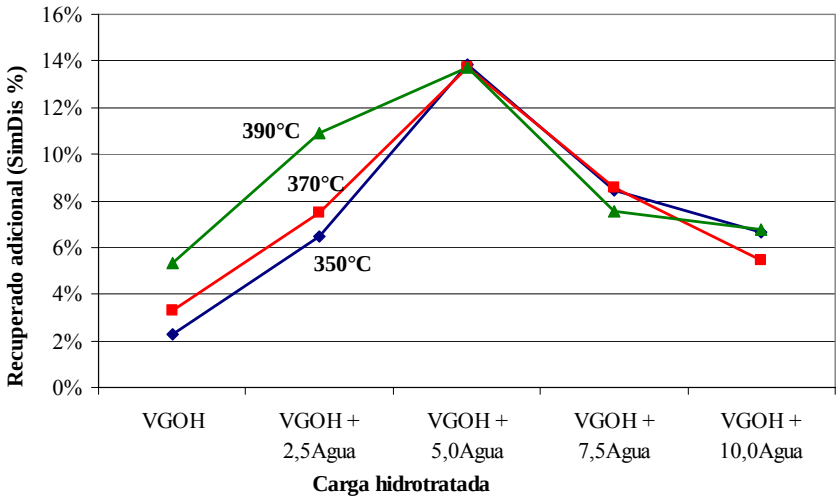


Figura 5.6. DMO adicional recuperado en emulsiones con agua a diferentes temperaturas

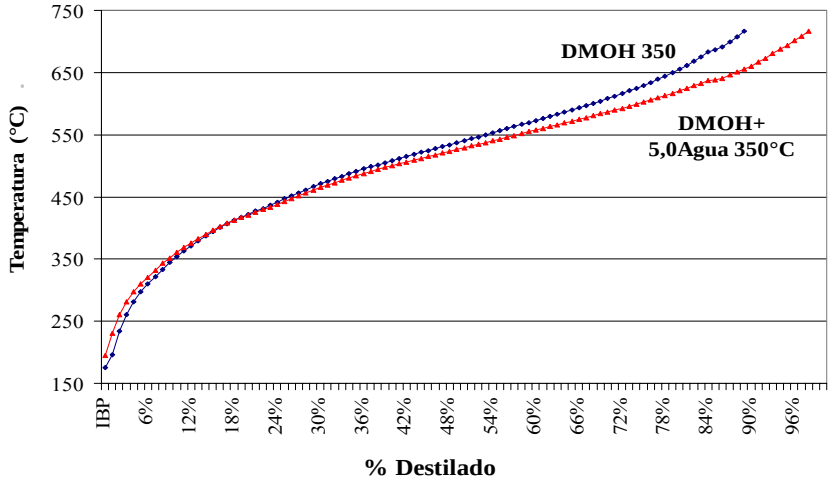


Figura 5.7. SimDis para DMOH y DMOH + 5.0 Agua, a 350°C.

La adición de cantidades superiores a 2.5% de agua a las cargas estudiadas, también produce un efecto positivo sobre la disminución de la cantidad de material carbonoso no volátil (carbón Conradson), frecuentemente asociado con la tendencia a la formación de coque, y con el contenido de asfaltenos en las cargas. Así mismo, el incremento en la temperatura de hidrotratamiento aumenta la conversión de este tipo de compuestos, salvo para 10% de agua emulsionada, donde la temperatura parece no ejercer mayor efecto. El efecto de disminuir la cantidad de carbón Conradson en los productos hidrotratados puede

ser atribuido a que el agua aumenta la desorción de las moléculas más pesadas en las cargas, como las resinas y los asfaltenos. La conversión del carbón Conradson para las emulsiones y temperaturas estudiadas es mostrada en la Figura 5.8.

Por su parte, la conversión de aromáticos totales del DMO a 390°C resulta menor que a 350 y 370°C, como puede ser observado en la Figura 5.9. Tal comportamiento puede ser explicado por las reversibilidades que se presentan en las reacciones de aromáticos superiores cuando altas temperaturas de HDT son empleadas [160,2004]. Por su parte, la hidrogenación general de aromáticos en los DMO tiende a disminuir con el incremento en la cantidad de agua emulsionada. Aunque un análisis por familia de la conversión de aromáticos, muestra que los mono-aromáticos presentan una tendencia a aumentar con la adición de agua en la carga, observando un máximo en la conversión entre 5.0 y 7.5% de agua emulsionada y correspondiendo a 11.6, 9.3 y 7.6% sobre la conversión de la carga sin agua, a 350, 370 y 390 °C, respectivamente (ver Figura 5.10). Por su parte, los di-aromáticos, tri-aromáticos y poli-aromáticos presentan una tendencia a disminuir con la mezcla de agua. Estos comportamientos se repiten a las tres temperaturas de trabajo, salvo para los poli-aromáticos a 390°C, donde una creciente tendencia en la conversión, es observada con el incremento de agua (ver Figura 5.11).

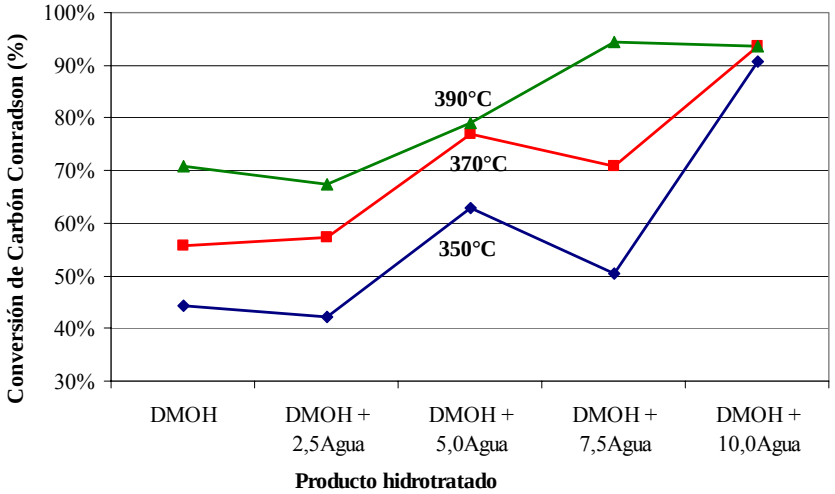


Figura 5.8. Conversión de carbón Conradson durante el HDT de emulsiones de DMO-Agua a diferentes temperaturas

Ha sido reportado por Magee et al. (1988) [205] que cuando los productos hidrotratados contienen un alto contenido de mono-aromáticos y nafténicos comparado con el contenido de di-aromáticos, se consigue un mayor rendimiento a gasolinas durante los procesos de craqueo catalítico fluidizado (FCC). En este trabajo la relación de conversión de mono-aromáticos a di-aromáticos es siempre mayor que uno, y se incrementa hasta un máximo entre 5.0 y 7.5% de adición de agua emulsionada, luego de lo cual comienza a disminuir, como puede ser observado en la Figura 5.12.

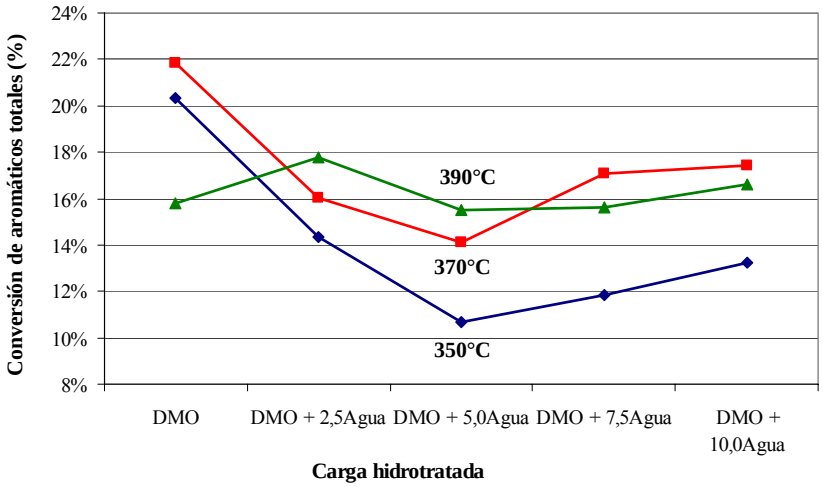


Figura 5.9. Conversión de aromáticos totales durante el HDT de emulsiones de DMO-Agua a diferentes temperaturas

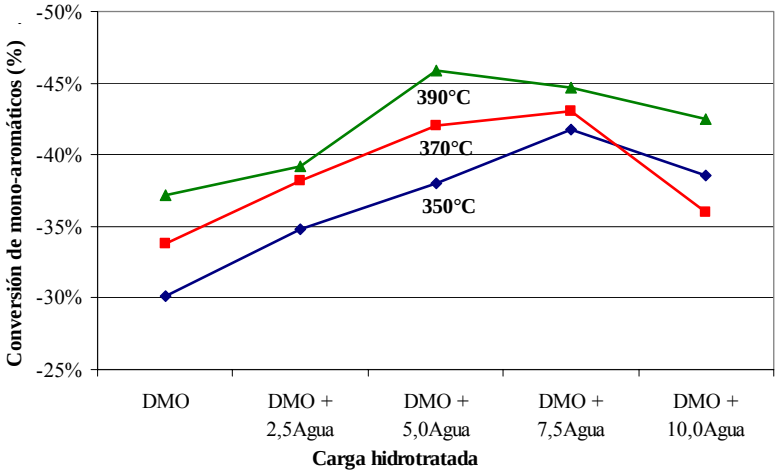


Figura 5.10. Conversión de mono-aromáticos durante el HDT de emulsiones de DMO-Agua a diferentes temperaturas.

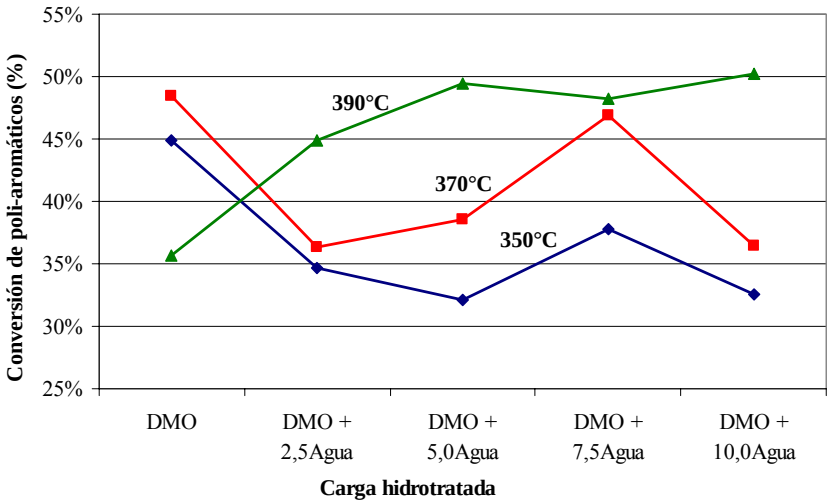


Figura 5.11. Conversión de poli-aromáticos durante el HDT de emulsiones de DMO-Agua

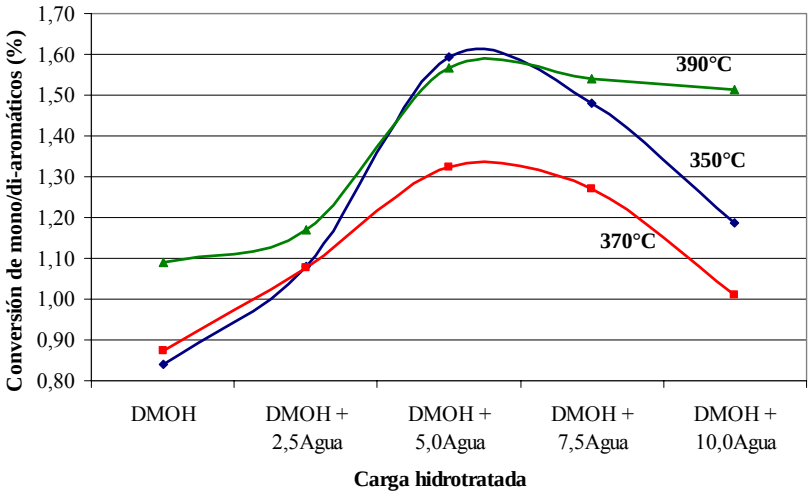


Figura 5.12. Relación de la conversión de mono/di aromáticos durante el HDT de emulsiones de DMO-Agua a diferentes temperaturas

El análisis de la relación hidrógeno/carbono (H/C) de las cargas sin hidrotratar muestra un crecimiento lineal con la cantidad de agua emulsionada. Una vez las cargas han sido hidrotratadas, se aprecia un aumento en la relación H/C para los contenidos de agua entre 2.5 y 5.0%, con un posible máximo alrededor de 2.5%, mientras que para 7.5%, la relación H/C disminuye con respecto a la carga sin agua. Ha sido reportado [128] que el incremento en la relación H/C influye fuertemente en la cantidad de las reacciones de craqueo catalítico

por lo que la adición de agua resultaría en la obtención de productos más valiosos. Las relaciones H/C para las emulsiones hidrotratadas se pueden apreciar en la Figura 5.13.

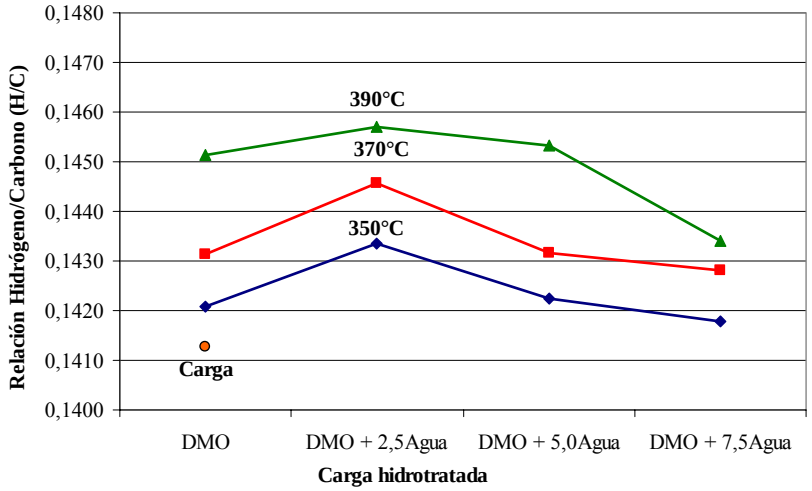


Figura 5.13. Comportamiento de la relación H/C durante el HDT de emulsiones de DMO-Agua a diferentes temperaturas

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo, fue establecido un orden para la reactividad de las reacciones de HDT analizadas. En la Tabla 5.2 el orden de reactividades para HDT a 350 °C es presentado. Fue observado que la adición de agua hasta 7.5 % disminuye la reactividad de la remoción de metales, volviéndola del mismo orden que la de HDS, mientras que la menor reactividad es compartida por la HDN de nitrógeno básico y la saturación de aromáticos. Cuando 10.0 % de agua es emulsionada, la mayor reactividad corresponde a la remoción de carbón Conradson, mientras la remoción de nitrógeno básico alcanza los niveles más bajos de la investigación.

El incremento de la temperatura no modifica en mayor medida el orden de reactividades para la remoción de azufre, metales y carbón Conradson, sin embargo, hace que la remoción de nitrógeno básico sea mayor con respecto a la saturación de compuestos aromáticos.

Tabla 5.2. Reactividades establecidas durante el HDT a 350°C de emulsiones DMO/Agua

Carga	Orden de reactividad
DMOH	HDM>HDS>HDCCR>HDNnb>HDA>HDNb
DMOH+2.5 %Agua	HDS>HDM>HDCCR>HDNNb>HDNb>HDA
DMOH+5.0 %Agua	HDS=HDM>HDCCR>HDNnb>HDNb>HDA
DMOH+7.5 %Agua	HDS>HDM>HDCCR>HDNNb>HDA>HDNb
DMOH+10.0 %Agua	HDCCR>HDM>HDS>HDNnb>HDA>HDNb

HDM=hidrodesmetalización, HDS=hidrodesulfurización, HDCCR=remoción de carbón Conradson, HDNb=hidrodesnitrogenación básica, HDNnb=hidrodesnitrogenación no-básica, HDA=hidrodesaromatización.

Los problemas operativos por sobrepresiones causadas por la elevada cantidad de agua en las cargas, sugieren que una cantidad de agua alrededor de 5.0% que no afecte las condiciones de operación, podría ser efectiva para promover ciertas reacciones y propiedades deseables durante el hidrotratamiento a expensas de otras que se verían afectadas negativamente. En la Figura 5.14 se muestran las reacciones y propiedades que se ven promovidas mientras que en la Figura 5.15 son mostradas las reacciones que se inhiben por la presencia de agua durante el HDT a 350 °C. Para este caso se inhiben las reacciones de HDN, HDM y de HDA total, mientras que se promueven las reacciones de remoción de azufre, carbón Conradson, hidrogenación de monoaromáticos, y se consigue recuperar mayor cantidad de material por destilación.

Las inhibiciones observadas pueden tener varias explicaciones: la alteración del equilibrio de fases en el reactor, la creación de transferencia de masa adicional y resistencia difusional o la modificación directa de la naturaleza de las especies activas catalíticas, aunque Siewe et al., 1998 consideran que este tipo de inhibiciones se debe parcialmente al hecho de que el agua puede dificultar la creación de especies activas sulfuradas en el catalizador y facilitar su re-oxidación. En este trabajo fue observado que a concentraciones de agua superiores a 7.5%, las inhibiciones se hacen más notorias, lo cual indicaría una posible saturación de sitios activos de hidrogenólisis.

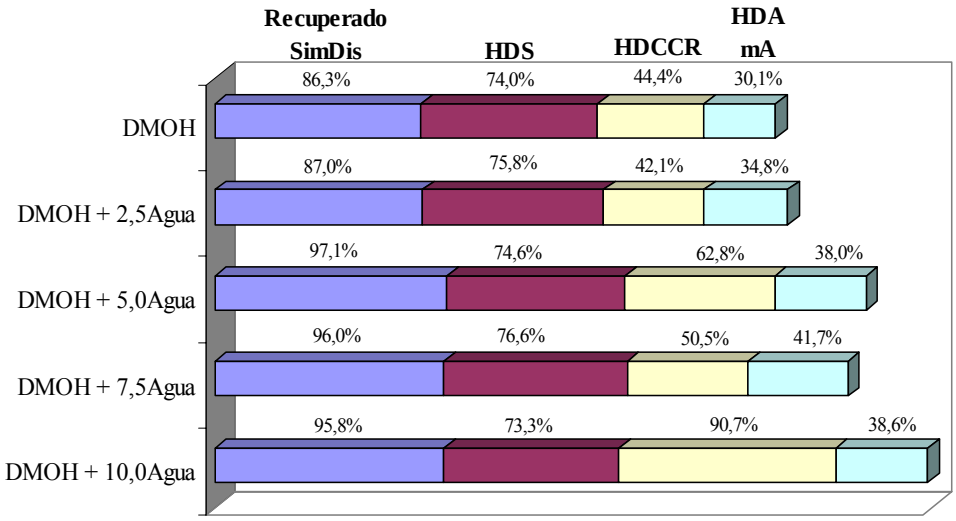


Figura 5.14. Propiedades y reacciones que se promueven durante el HDT de la emulsión DMO-5.0 % Agua a 350 °C

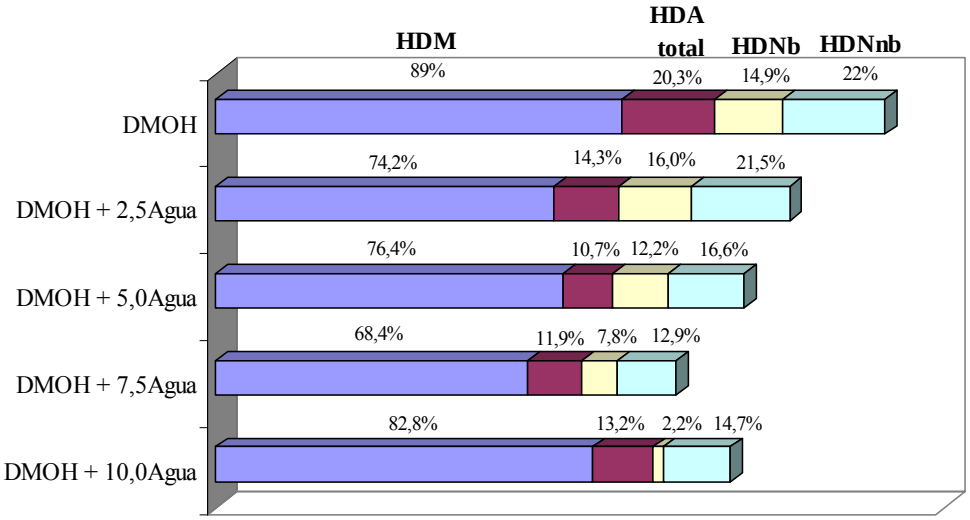


Figura 5.15. Reacciones que se inhiben durante el HDT de la emulsión DMO-5.0%Agua a 350 °C

El efecto positivo del agua observado para la remoción de carbón Conradson puede ser atribuido a que el agua se adsorbe y se desorbe rápidamente de los sitios catalíticos de

hidrogenólisis ayudando a desorber compuestos cercanos al sitio catalítico, o removiendo depósitos de coque de la superficie del catalizador (disminuyendo su desactivación), como se pudo comprobar en varias de los productos hidrotratados, donde partículas sólidas de carbón fueron observadas.

Finalmente, es bien conocido que el hidrotratamiento de cargas que se alimentan a procesos aguas abajo como los de cracking catalítico fluidizado (FCC), resulta en altas conversiones de craqueo, altos rendimientos a gasolinas, y menor producción de coque [63]. Por otro lado, también es conocido el elevado consumo y alto costo de producción de hidrógeno para los procesos de HDT [11], por lo que si la adición de agua pudiera ayudar a mejorar la calidad de las cargas a FCC y/o disminuir el consumo de hidrógeno, el ahorro económico en el proceso industrial se tonaría ampliamente significativo.

5.6 Conclusiones

Fondos de vacío desasfaltados (DMOs) emulsionados con agua a concentraciones de 2.5, 5.0, 7.5 y 10.0 %, fueron hidrotratados en planta piloto a condiciones industriales de operación, empleando catalizadores de $NiMo/\gamma Al_2O_3$. El efecto de adicionar agua entre 2.5 y 7.5% emulsionada a cargas pesadas como los DMO consiste en suprimir la formación de productos policondensados, y acelerar la hidrogenación de compuestos monoaromáticos, así como en promover la conversión en términos de CCR, de reducción de los puntos de ebullición, y con menor efecto en promover la conversión de reacciones de HDS siempre y cuando las temperaturas no sean muy elevadas. Por debajo de 2.5% de agua emulsionada solamente la relación H/C se ve significativamente mejorada, mientras que agua por encima de 7.5% produce inhibiciones más marcadas y presenta problemas con la operación de la planta por sobre-presiones en el reactor. El efecto de incrementar la temperatura consiste en promover la conversión en términos de HDS, HDN, HDM, así como de CCR, y de la relación H/C. El efecto de la temperatura sobre la conversión de aromáticos es menos claro, debido probablemente a la irreversibilidad de estas reacciones a las condiciones investigadas.

6. MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DEL REACTOR INDUSTRIAL PARA HIDROTRATAMIENTO DE GASÓLEOS DE VACÍO. REACCIONES SIMULTÁNEAS DE HIDRODESULFURIZACIÓN, HIDRODESNITROGENACIÓN E HIDRODESAROMATIZACIÓN

6.1 Resumen

El propósito de este capítulo fue utilizar el modelamiento asistido por computador como una herramienta para la investigación de las reacciones simultáneas de hidrodesulfurización (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrodesaromatización (HDA) de fracciones pesadas del petróleo. El estudio se desarrolló con base en el modelamiento del proceso industrial para predecir la calidad de los productos durante el hidrotratamiento de diferentes gasóleos de vacío (VGO) usando una combinación de catalizadores comerciales de Ni-Mo/γAl_2O_3, y usando datos obtenidos a nivel de planta piloto. Diseño secuencial de experimentos también fue empleado para seleccionar de entre varios modelos cinéticos para HDS reportados en la literatura y estimar sus parámetros. Se desarrolló un modelo estático de comportamiento del reactor, generando expresiones para la variación de las concentraciones de los componentes involucrados en las tres reacciones seleccionadas, con respecto a la longitud del reactor. Un paquete computacional amigable fue desarrollado para esta simulación, mientras los resultados obtenidos presentan un buen acuerdo con los datos experimentales de planta piloto.

Palabras clave: Reactor industrial, modelamiento, simulación, hidrotratamiento, HDS, HDN, HDA.

6.2 Introducción

Es bien conocido que el hidrotratamiento (HDT) es usado en la industria de la refinación para remover diferentes tipos de contaminantes, por razones ambientales y técnicas [11]. Un mejor entendimiento de las reacciones de HDT has sido adquirido en las últimas décadas a través del desarrollo de los procesos; sin embargo, la mayoría de la información

disponible ha sido obtenida a partir de estudios con cargas livianas, o solventes sintéticos y moléculas modelo [71]. De esta manera, modelos matemáticos para fracciones pesadas del petróleo, tales como gasóleos de vacío (VGO) o fondos de vacío (DMO), y para reacciones simultáneas de HDS, HDN y HDA, son muy escasos en la literatura. La dificultad para este modelamiento probablemente radique en la necesidad de obtener datos específicos para estas fracciones pesadas a las severas condiciones de presión y temperatura comúnmente empleadas, así como a la limitada información sobre cinéticas y efectos inhibitorios en cargas reales. Por esta razón, y con base en la inevitabilidad de procesar fracciones pesadas cada vez con más frecuencia en las refinerías, el propósito de este trabajo se relaciona con el enfrentamiento de algunos de los desafíos relativos al modelamiento y simulación de los reactores industriales de HDT. Por medio de la simulación es posible determinar el alcance teórico de los procesos, y por medio del diseño secuencial de experimentos es posible reducir el trabajo experimental requerido para la comparación de modelos cinéticos, al tiempo que predice condiciones experimentales que permiten seleccionar un único modelo y estimar sus parámetros.

La estrategia usada para desarrollar esta investigación incluye cinco etapas: una parte experimental, una parte analítica, el desarrollo o selección de los modelos cinéticos, la construcción del modelo matemático, y finalmente la simulación del reactor en una interfase amigable para el usuario. Descripciones de la etapa experimental en planta piloto y de las técnicas analíticas empleadas son expuestas en detalle en el capitulo II de esta investigación. Junto con la simulación es propuesto un software de diseño secuencial de experimentos (DSE) fundamentado en los métodos de Runge-Kutta, colocación ortogonal, y programación cuadrática secuencial (SQP), todos ellos incluidos en la plataforma de Matlab 6.5®. El esquema general de la estrategia escogida para el desarrollo de este trabajo es presentado en la Figura 6.1.

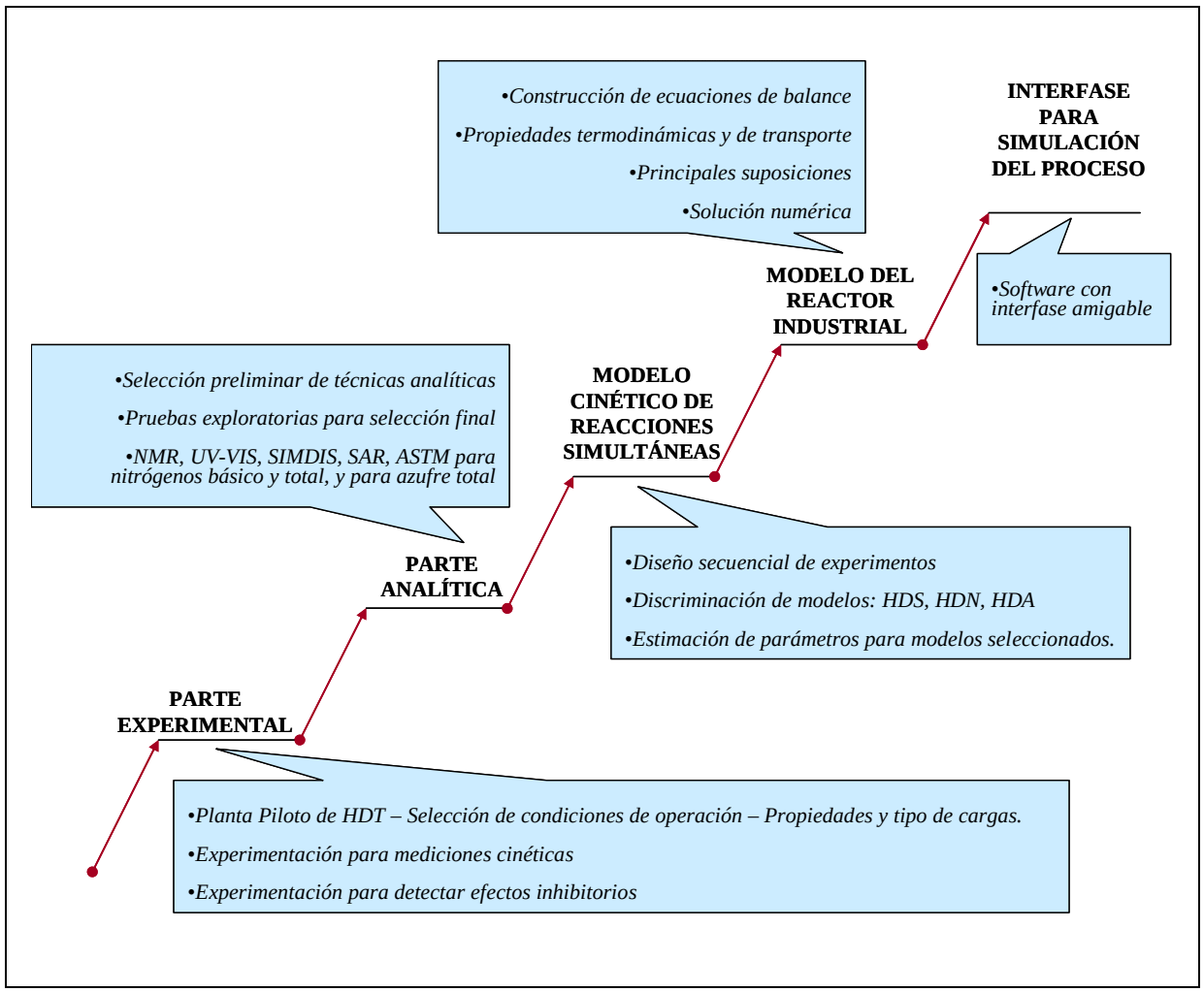


Figura 6.1. Esquema general de la estrategia empleada en el modelamiento de reacciones simultaneas de HDT

6.3 Estado del Arte

La mayoría de modelos para representar los procesos de hidrotratamiento solamente consideran las reacciones de hidrodesulfurización, y son escasos los modelos que incluyen hidrogenación de aromáticos y reacciones de hidrodesnitrogenación. En general, la HDS y HDN por separado, han sido suficientemente estudiadas y comprendidas, sin embargo, atención especial debe ser puesta a los posibles efectos sinergéticos entre la HDS, la HDN y la hidrogenación de aromáticos, pues las influencias mutuas, aún permanecen sin un abordaje riguroso.

Durante la última década, el entendimiento de lechos catalíticos empacados con flujo de dos fases ha mejorado considerablemente. Hoy en día, son reconocidos como reactores potenciales para elección, desde el punto de vista ingenieril, cuando una gran relación de volumen de catalizador a liquido es deseada, un flujo tapón de ambas fases es preferida, las velocidades de reacción no son muy altas y la desactivación del catalizador es muy lenta o casi despreciable. Sin embargo, muchas de las correlaciones disponibles, necesarias para el modelamiento de reactores tipo Trickle Bed (TBR) no entregan predicciones confiables, especialmente para procesos a escala industrial. Existen oportunidades plenas para estudios fundamentales en dinámica de fluidos, transferencia de masa y calor, y acople de transporte-cinética.

Varias investigaciones dirigidas a modelar reactores de tres fases para describir las reacciones de Hidrotratamiento en reactores TBR han sido desarrolladas. Sin embargo, es conocido que el modelamiento de estos reactores se ve seriamente afectado por muchos factores (micro y macro efectos), entre los que se cuentan, transferencia de masa interfacial, difusión intraparticular, dispersión axial, humedecimiento incompleto del catalizador, mal-distribución de catalizador, tamaño y forma del catalizador, caída de presión, efectos térmicos, etc.

Froment et al. (1994) [27] reconocieron que existen grandes desafíos en cuanto al modelamiento y la simulación de los procesos complejos de HDT en reactores TBR: la hidrodinámica permanece sin entender del todo, calcular las propiedades termodinámicas para las mezclas complejas de moléculas presentes en las cargas reales es otro problema. La cinética como elemento principal del modelamiento y la simulación debe recibir especial atención, si se desea contribuir a representar el HDT con más precisión, pues las velocidades de HDS de las fracciones del petróleo generalmente se han agrupado en una sola ecuación de segundo orden para tener en cuenta la gran variación de las velocidades de reacción de los diferentes compuestos de la carga.

Reactores TBR han sido tema de muchas investigaciones, y varios autores las han resumido en diferentes revisiones. La recopilación y análisis más reciente de estos reactores fue presentada por Dudokovic et al (2002) [33]. Algunos autores han empleado modelos pseudo-homogéneos sin distinción entre las fases liquida/gaseosa y el catalizador sólido, y otros han tenido en cuenta la transferencia de masa entre las fases. En particular, los estudios sobre el proceso de hidrotratamiento de fracciones del petróleo, se han llevado a cabo principalmente a escala de micro-reactores y de planta piloto. Estos sistemas generalmente operan bajo condiciones cercanas a las unidades comerciales, pero en general a temperatura constante. Sin embargo, los reactores comerciales no son isotérmicos y la información experimental generada de pequeños reactores no representa exactamente la operación comercial. Una forma de predecir el comportamiento industrial a partir de los resultados de los pequeños reactores es por medio del uso del modelamiento de reactores.

La mayoría de los modelos para reactores TBR reportados en la literatura, consideran operación isotérmica y emplean la aproximación de pseudo-homogeneidad, u operación adiabática (balance de energía pseudo-homogéneo) dentro de un modelo heterogéneo con las fases líquida y gaseosa en flujo tapón. Los reactivos líquidos son asumidos no volátiles y la fase gaseosa es asumida como pura a presiones parciales moderadas y constantes del gas reaccionante. De esta manera, las variables de interés han sido las concentraciones disueltas en la fase líquida de los reactivos gaseosos y la conversión de los reactivos de la fase líquida.

En general, se considera que los modelos publicados en la literatura no representan suficientemente bien la realidad industrial de los procesos de hidrotratamiento (HDT), esta consideración está fundamentada en cuatro puntos claves:

• La mayoría de modelos consideran reacciones sencillas y modelan de manera simple el transporte de las reacciones de las especies limitantes manteniendo otras concentraciones constantes. Esto está lejos de la realidad en muchos reactores industriales donde muchas reacciones ocurren simultáneamente.

• No se considera transporte multicomponente entre las fases presentes. Esto significa que los flujos netos de masa y energía a través de la interfase, tales como los que ocurren en la evaporación, condensación, y otros efectos de transporte observados en reactores industriales, no son incluidos en los cálculos de los modelos.

• Los coeficientes de transporte para masa y energía en la mayoría de modelos están basados en correlaciones que fueron obtenidas para bajos flujos, soluciones diluidas y condiciones termodinámicas ideales. La práctica industrial suele estar alejada de estas consideraciones.

• La mayoría de los modelos para TBR asumen que el transporte no tiene efecto sobre la hidrodinámica. Asumen velocidades de fase e inundación constante, aún cuando se ha observado en reactores de laboratorio e industriales que la evaporación puede transformar una reacción gas-líquido a una reacción completamente en fase vapor dentro del lecho. Esta situación no puede ser predicha por los modelos actuales en la literatura.

En la Tabla 6.1 se observa un resumen y comparación de las principales características del modelamiento y simulación de procesos de hidrotratamiento de diversas cargas, encontradas en la literatura abierta y especializada.

6.4 Sección experimental

Un conjunto de ocho diferentes fracciones de petróleo, entre gasóleos y fondos de vacío han sido hidrotratados en planta piloto, a diferentes velocidades espaciales, temperaturas, y presiones (Tabla 6.2). Este volumen de información es fuente potencial para ajustar los valores de los parámetros cinéticos en las reacciones seleccionadas. La descripción de la planta piloto de HDT, y las técnicas analíticas empleadas para el seguimiento de estas transformaciones, han sido descritas apropiadamente en el capítulo II de este trabajo.

Tabla 6.1. Principales características de simulaciones de HDT en literatura

Autor (es):	**Froment et al. (1994)** [27]	**Korsten Hoffmann (1996)** [28]	**Cotta et al. (2000)** [29]	**Matos et al. (2000)** [206]	**Chen y Ring (2001)** [30]	**Chowdury et al. (2002)** [207]	**Avraam et al. (2003)** [31]
Tipo de Proceso	Heterogéneo multifásico. E.E	Heterogéneo multifásico. E.E	Heterogéneo multifásico. E.E	Heterogéneo multifásico. E.E	Pseudo-homogéneo. E.E	Heterogéneo multifásico. E.E	Heterogéneo multifásico. E.E
Configuración espacial	Uni-dimensional	Uni- dimensional	Uni-dimensional	Uni-dimensional	Bidimensional: axial y radial	Uni- dimensional	Uni-dimensional
Configuración Térmica	Adiabático	Isotérmico	Adiabático	Isotérmico	Adiabático	Isotérmico	Adiabático
Tipo de Carga	Carga modelo (BT, DBT´s)	Gasóleo de Vacío	Diesel	Tecn. Pseudo-componentes	Nafta	Diesel	Diesel Liviano
Reacciones incluidas	HDS	HDS	HDS, HDN	HDS, HDM	HDS	HDS, HDA	HDS, HDN, HDA
Modelo Cinético	Langmuir Hinshelwood + contribuciones estructurales	Langmuir-Hinshelwood	Ley de Potencia.	Ley de Potencia.	Ley de Potencia.	Langmuir-Hinshelwood	Langmuir-Hinshelwood.
Condiciones de Proceso	317°C, 5 MPa, LHSV: 3.16, G/L: 0.075	370°C, 10 MPa, WHSV: 0.9, G/L: 1,1nl/Kg	340-390°C, 3-10 MPa, 0.5 nm^3/Kg	400-600°C, 5-11 Mpa.	230-260 °C, 3.6 MPa, G/L: 1.5nl/g	300-380°C, 2-8 MPa, LHSV:1-4, 100-500nm^3/m^3	340°C, 3 MPa, WHSV: 2, G/L: 1000 SCFB
Herramientas Numéricas	Runge Kutta Gill (4°) Colocación Ortogonal Spline	Runge Kutta	Runge Kutta Gill.	Colocación Ortogonal.	-	Runge Kutta	Colocación sobre elementos finitos.
Lugar de la investigación	Bélgica	Alemania	Brasil	Brasil	Alemania	India/Alemania	Grecia

Tabla 6.1. Principales características de simulaciones de HDT en literatura (continuación)

Autor (es):	**Bellos y Papayannakos (2003)** [208]	**Cheng et al. (2004) [209]**	**Rodríguez y Ancheyta (2004)** [32]	**Bhaskar et al. (2004)** [210]	**Sertic-Bionda et al. (2005)** [211]	**Mederos et al. (2006)** [212]
Tipo de Proceso	Heterogéneo multifásico. E.E	Heterogéneo multifásico. E.E	Heterogéneo multifásico. E.E	Heterogéneo multifásico. E.E	Heterogéneo multifásico. E.E	Heterogéneo multifásico. E. Dinámico
Configuración espacial	Uni- dimensional	Uni- dimensional	Uni- dimensional	Uni- dimensional	Uni- dimensional	Uni- dimensional
Configuración Térmica	Isotérmico	Adiabático	Adiabático	Adiabático	Isothermal	Adiabático
Tipo de Carga	Gasóleo atmosférico (SRGO)	Diesel	VGO	Diesel	SRGO + aceite liviano de ciclo (LCO)	VGO
Reacciones incluidas	HDS	HDS, HDA	HDS, HDN, HDA	HDS, HDN, HDC, HDA	HDS	HDS, HDN, HDA
Modelo Cinético	5 pseudo-componentes. Primer orden	Langmuir-Hinshelwood.	Langmuir-Hinshelwood	HDS:Langmuir-Hinshelwood HDN, HDC, HDA: Ley de potencia	Ley de potencia (S: 1-3)	HDS:Langmuir-Hinshelwood HDN, HDA: Power law
Condiciones de Proceso	320-350°C, 5 MPa, WHSV: 1-4.5	360°C, 6 MPa, LHSV: 1.8, G/L:500	340-380°C, 5.3 MPa, LHSV: 2, G/L:2000 ft^3/bl	320-360°C, 4 MPa, LHSV: 1-2,5; G/L:200 L/L	300°C, 4-7 MPa, LHSV: 1-2.5, G/L: 100-500	340-380°C, 5.3 MPa, LHSV: 2, G/L:2000 ft^3/bl
Herramientas Numéricas	Runge Kutta	Runge Kutta, Integración doble alterna	-	Técnica del disparo, Runge Kutta 4 orden, Newton Raphson	Runge Kutta	Diferencias finitas hacia atrás, Runge Kutta 4 orden
Lugar de la investigación	Grecia	China	México	India	Croacia	México

Los rangos de condiciones operativas para las pruebas de HDT fueron: temperatura entre 330 y 390 °C, presión entre 6 y10 MPa, velocidad espacial (LHSV) entre 1 y 3 h^{-1}, y relación H_2/carga de 6.25. Los productos hidrotratados fueron recolectados cada 12 horas, teniendo la precaución, antes de empezar a tomar las muestras de producto, de permitir 4 horas de estabilización cuando a una misma carga se le modificaba una variable de operación o de 8 horas en el caso de hacer un cambio de carga. Al final, 46 pruebas para análisis cinético fueron obtenidas.

Tabla 6.2. Propiedades fisicoquímicas de las cargas hidrotratadas en planta piloto

	Gasóleos y fondos de vacío							
Propiedad	***VGO Calipso***	***VGO Matriz***	***VGO Liv***	***VGO Scravos***	***VGO Oam-Ocl***	***VGO Pool***	***DMO Pool***	***DMO/ALC***
Azufre total (ppm)	5350	530	170	5600	10780	8050	12300	13390
Nitrógeno total (ppm)	4040	267	610	981	1483	1546	2760	3578
Nitrógeno básico (ppm)	180	75	148	500	60	490	840	1070
Rango puntos de ebullición (°C)	350-460	180-550	178-425	304-524	190-540	238-553	230-720	235-720
Aromáticos por UV-Vis (% p)								
Monoaromáticos	3.87	4,72	3.67	4.28	4,82	4,56	4,82	4,53
Diaromáticos	2.74	1,22	2.53	3.35	3,65	3,73	3,79	3,41
Triaromáticos	2.92	1,10	2.84	3.11	3,95	3,98	4,01	4,89
Poliaromáticos	1.08	0,34	1.35	1.39	2,41	2,98	5,08	3,6

6.5 Ecuaciones Cinéticas

6.5.1 HDS

Diseño secuencial de experimentos fue empleado para seleccionar los modelos cinéticos en las reacciones de HDS. La discriminación de modelos es realizada seleccionando una zona de experimentación con intervalos igualmente espaciados. El criterio de diseño está definido con base en la divergencia entre los modelos rivales, por lo que el conjunto de variables de operación para el n-ésimo experimento es aquel cuyo valor maximice la

divergencia entre los modelos rivales. Esta técnica compleja requiere el manejo de matrices n-dimensionales de ecuaciones diferenciales, con el propósito de seleccionar las mejores condiciones experimentales para el siguiente experimento con una mínima incertidumbre estadística. Sin embargo, su raro uso es probablemente causado por la complejidad matemática, comparada con otros diseños de experimentos [213].

Con el propósito de validar el software desarrollado de diseño secuencial de experimentos, fue desarrolla una interfase que permitiera ajustar un grupo de datos experimentales a varios modelos, entre ellos: lineal, polinómico, exponencial, y ecuaciones diferenciales. Finalmente, el software ajustó los parámetros apropiadamente comparados con los reportados en la literatura para los mismos modelos. Para la validación de la discriminación de modelos cinéticos fueron usados los resultados empleados por Van Parijs et al. (1986) [214] (cinética para el benzotiofeno) obteniendo el mismo modelo cinético final y estimando los parámetros en el mismo orden de magnitud con respecto a aquellos presentados por los autores.

Un conjunto de nueve diferentes modelos de expresiones cinéticas de los tipos Langmuir-Hinshelwood y ley de potencia fueron tomados de la literatura (Broderick y Gates (1981) [53], Cheng et al. (2001) [30], Medjell et al. (2001) [120], Cotta et al. (2000) [29], Girgis y Gates (1991) [34], Froment et al. (1994) [27], Avraam y Vasalos (2003) [31], Tsamatsoulis y Papayannakos (1998) [113], Van Hasselt et al. (1999) [41]), y es resumido en la Tabla 6.3. Un programa computacional fue desarrollado, el cual complementado con un análisis estadístico, discriminó entre los nueve modelos y minimizó el volumen de la región de confianza. Con base en herramientas de programación cuadrática secuencial (SQP), fueron encontrados los puntos experimentales donde los nueve modelos cinéticos para HDS presentaban la máxima divergencia en sus respuestas. Esta información se alimentaba nuevamente al software para buscar nuevos puntos experimentales e ir eliminando modelos consecutivamente hasta que uno final fuera escogido. Los modelos cinéticos finalmente seleccionados para HDS (hidrogenación e hidrogenólisis de DBT) fueron los propuestos por Broderick y Gates (1981), y son mostrados en las ecuaciones 6.1 y 6.2. La estimación

óptima de los parámetros del modelo fue hecha con base en el criterio de mínimo volumen. Para HDN y HDA las expresiones de Avraam y Vasalos (2003) fueron seleccionadas y son expuestas en las ecuaciones 6.3 a 6.6. Un programa computacional de interfase amigable fue desarrollado bajo la plataforma de Matlab 6.5®, donde los resultados obtenidos están en concordancia con lo reportado en la literatura.

Tabla 6.3. Modelos cinéticos seleccionados para la discriminación de modelos durante HDS de fracciones del petróleo.

Modelo	Hidrogenólisis	Hidrogenación
1. Girgis y Gates (1991)	$r=\frac{k\cdot K_{DBT}\cdot K_{H_2}\cdot C_{DBT}\cdot C_{H_2}}{\left(1+K_{DBT}\cdot C_{DBT}+K_{H_2S}\cdot C_{H_2S}\right)^2\cdot\left(1+K_{H_2}\cdot C_{H_2}\right)}$	$r=\frac{k'\cdot K'_{DBT}\cdot K'_{H_2}\cdot C_{DBT}\cdot C_{H_2}}{\left(1+K'_{DBT}\cdot C_{DBT}\right)}$
2. Froment et al. (1994)	$r_{DBT-CHB}=\frac{k_2\cdot K_{DBT,\tau}\cdot C_{DBT}\cdot C_{H_2}}{\left(1+K_{DBT,\tau}\cdot C_{DBT}\right)^3}$	$r_{DBT-BPH}=\frac{k_1\cdot K_{DBT,\tau}\cdot K_{H_2,\sigma}\cdot C_{DBT}\cdot C_{H_2}}{\left(1+K_{DBT,\tau}\cdot C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2,\sigma}\cdot C_{H_2}}+K_{H_2S,\sigma}\cdot\frac{C_{H_2S}}{C_{H_2}}\right)^3}$
3. Broderick et al (1981)	$r=\frac{k\cdot C_{DBT}\cdot C_{H_2}}{\left(1+K_{DBT}C_{DBT}+K_{H_2S}\cdot C_{H_2S}\right)^2\cdot\left(1+K_{H_2}\cdot C_{H_2}\right)}$	$r_{DBT-\tau}=\frac{k_2 C_{DBT}C_{H2}}{(1+K_{DBT}C_{DBT})(1+K_{H2}C_{H2})}$
4. Abraham y Vasalos (2003)		**5. Chen et al (2001)**
$r_{HDS}=\frac{K_{11}^E\cdot C_{H_2}^S\cdot C_{DBT}^S}{\left(1+K_{H_2S}^{HDS}\cdot C_{H_2S}^S+K_A^{HDS}\cdot C_{DBT}^S\right)^2}$		$r_A=K\cdot C_A^{1.12}\cdot C_{H_2}^{0.85}$
6. Van Hasselt et al (1999)		**7. Tsamatsoulis y Papayannakos (1998)a**
$r_A=\frac{K_r\cdot C_{DBT}^2\cdot C_{H_2}}{1+K\cdot C_{H_2S}}$		$r_{HDS}=\frac{K_{HDS}\cdot P_{H_2}\cdot C_S^{2.3}}{\left(1+K_{H2S}\cdot P_{H_2S}+K_{H_2}\cdot P_{H_2}\right)}$
8. Cotta y Maciel-Filho (2000)		**9. Tsamatsoulis y Papayannakos (1998)b**
$r_S=k_S\cdot C_{DBT}^{1.2}\cdot P_{H_2}^{1.5}$		$r_{HDS}=\frac{k_{HDS}\cdot P_{H_2}\cdot C_S^{2.16}}{(1+K_{H_2S}\cdot P_{H_2S}+K_{H_2}\cdot P_{H_2})}$

Las expresiones cinéticas finales obtenidas para HDS, HDN y HDA fueron: (las concentraciones mostradas en las ecuaciones 6.1-6.4 son concentraciones en la superficie del catalizador, el superíndice "*s*" ha sido omitido)

Para hidrogenólisis e hidrogenación del DBT:

$$r_{DBT-\sigma} = \frac{k_1 C_{DBT} C_{H2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H2S} C_{H2S})^2 (1 + K_{H2} C_{H2})} \quad 6.1$$

$$r_{DBT-\tau} = \frac{k_2 C_{DBT} C_{H2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT})(1 + K_{H2} C_{H2})} \quad 6.2$$

6.5.2 HDN

El modelo cinético seleccionado fue

$$r_{HDN} = \frac{k_3 K_{12} C_N C_{H2}}{(1 + K_{1,H2S} C_{H2S} + K_{1,A} C_A)^2} + \frac{(1 - k_3) K_{22} C_N C_{H2}}{(1 + K_{2,H2S} C_{H2S} + K_{2,A} C_A)^2} \quad 6.3$$

6.5.3 HDA

Con base en: $A_1 + \alpha H_2 \Leftrightarrow A_2$

$$r_{HDA} = \frac{K_{H2} C_{A1}}{(1 + K_{1,H2S} C_{H2S})} + \frac{K_D C_{A2}}{(1 + K_{1,H2S} C_{H2S})} \quad 6.4$$

Donde:

$$K_H = K_{H,0} P_{H2}^x e^{-(E/R)(1/T - 1/T0)} \quad ; \quad 6.5$$

$$K_D = \frac{K_{H,0}}{K_P P_{H2}^{\alpha - x}} e^{-((E - \Delta H)/R)(1/T - 1/T0)} \quad 6.6$$

Dos diferentes conjuntos de datos básicos, correspondientes a la geometría del reactor (longitud y diámetro), propiedades del catalizador (densidad, área superficial, tamaño equivalente), condiciones operacionales de entrada (temperatura, presión, flujos de gas y líquido), y concentraciones de entrada de los componentes clave, entre otros datos, fueron seleccionados, con el propósito de comparar los modelos cinéticos dentro del modelo del reactor. El primer conjunto de datos fue obtenido de información industrial presentada en el

trabajo de Froment et al. (1994) [27] el segundo conjunto de datos corresponde a los datos experimentales de la planta piloto de hidrotratamiento empleada en el desarrollo de esta investigación. Estos conjuntos de datos son presentados en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4. Conjuntos de datos básicos para comparar modelos cinéticos durante HDS de fracciones de petróleo.

<table>
<tr><th colspan="2">Condiciones de operación</th><th colspan="2">Características de la carga</th><th colspan="2">Características del catalizador</th><th colspan="2">Condiciones de entrada</th></tr>
<tr><td>Propiedad</td><td>Valor</td><td>Propiedad</td><td>Valor</td><td>Propiedad</td><td>Valor</td><td>Propiedad</td><td>Valor</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Temperatura K</td><td>590*</td><td rowspan="2">Densidad de líquido (Kg/m^3)</td><td>968.12*</td><td rowspan="2">Densidad real (Kg/m^3)</td><td>1420*</td><td rowspan="2">Presión de H_2 (Pa)</td><td>3.1E6*</td></tr>
<tr><td>603.15**</td><td>863**</td><td>338**</td><td>10E6**</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Presión (Pa)</td><td>5E6*</td><td colspan="2" rowspan="2">Características del reactor</td><td rowspan="2">Densidad bulk (Kg/m^3)</td><td>710*</td><td rowspan="2">Presión de H_2S (Pa)</td><td>0*</td></tr>
<tr><td>9E6**</td><td>327.3**</td><td>0**</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Flujo de gas (m^3/s)</td><td>3.63*</td><td rowspan="2">Diámetro (m)</td><td>2.82*</td><td rowspan="2">Diámetro partícula (m)</td><td>1.3E-3*</td><td rowspan="2">Concentración DBT (mol/m^3)</td><td>525.4*</td></tr>
<tr><td>2.2E-5**</td><td>19E-3**</td><td>1.6E-3</td><td>66**</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Flujo de líquido (m^3/s)</td><td>2.09E-2*</td><td rowspan="2">Longitud (m)</td><td>7.62*</td><td rowspan="2">Área específica (m^2/m^3)</td><td>8.9E-7*</td><td rowspan="2">Concentración H_2 (mol/m^3)</td><td>256*</td></tr>
<tr><td>1.1E-7**</td><td>0.73**</td><td>3.6E-8**</td><td>0**</td></tr>
<tr><td colspan="6" rowspan="2">*Datos de Froment et al., 1994
**Datos de planta piloto de HDT</td><td rowspan="2">Concentración H_2S (mol/m^3)</td><td>0*</td></tr>
<tr><td>0**</td></tr>
</table>

6.6 Desarrollo del modelo del reactor

6.6.1 Reactor industrial

El proceso de hidrotratamiento en la refinería de Barrancabermeja (Ecopetrol) es llevado a cabo a través de dos reactores catalíticos de lecho fijo, cada uno con una carga de catalizador de aproximadamente 40 toneladas. Un esquema de los reactores industriales es presentado en la Figura 6.2. Esta planta posee una capacidad de 22000 barriles/día, y se alimenta principalmente con fondos de vacío desasfaltado (DMO), que es mezclado con reactivos gaseosos consistentes ya sea de hidrógeno puro, o de una mezcla de H_2, H_2S y

otros hidrocarburos livianos. Le mezcla DMO-gas es calentada y conducida al primer reactor, donde se opera a una presión de 1500 psi, temperatura máxima de 400 °C, y velocidad espacial (LHSV) de 1.1 h^{-1}.

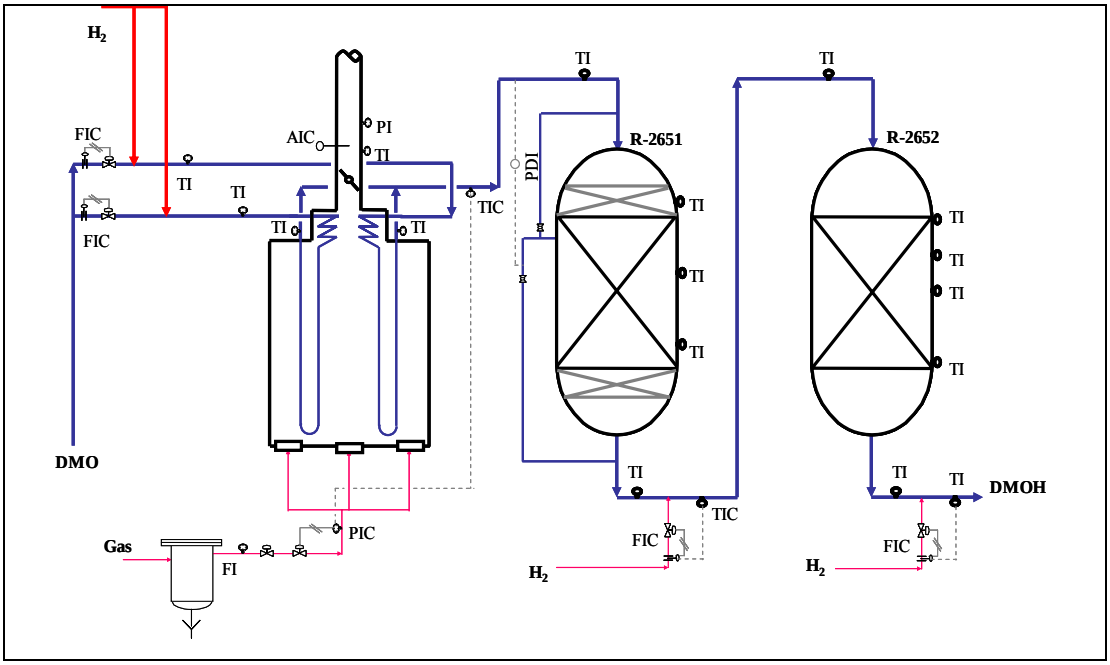


Figura 6.2. Esquema general de la unidad industrial de HDT

6.6.2 Modelo del reactor tipo Trickle Bed (TBR)

Froment et al. (1994) reportaron desafíos relacionados con el modelamiento de reactores, especialmente aquellos asociados con la hidrodinámica y la naturaleza compleja de las cargas reales. Obtener propiedades termodinámicas de tales mezclas no es una tarea simple, aún si datos básicos están disponibles o pueden ser estimados. Aspectos cinéticos son considerados como el elemento principal del modelamiento de los reactores, pero en este caso, la transformación de un gran número de compuestos de azufre y nitrógeno hacen de la cinética un problema formidable, y por tanto, suposiciones apropiadas para propósitos del modelamiento se hacen necesarias. En este trabajo, el modelamiento está centrado en tres aspectos: 1) obtener un modelo apropiado y construir las ecuaciones de balance, 2) encontrar expresiones para las propiedades fisicoquímicas, y 3) encontrar las mejores expresiones cinéticas para cada una de las reacciones seleccionadas.

Una completa revisión de modelos cinéticos para diferentes fracciones de petróleo, así como un análisis comparativo del tipo de procesamiento, tipo y naturaleza de los sistemas reactantes, modos de operación, correlaciones empleadas para calcular propiedades fisicoquímicas, métodos numéricos empleados, etc., fue realizada y empleada como punto de partida para la nueva experimentación y desarrollo del modelo del proceso de HDT. Un resumen de esta revisión sobre el modelamiento de reactores de HDT es presentada en el capitulo I de la presente investigación.

Con respecto al reactor, es conocido el amplio uso en la industria del hidrotratamiento de los reactores tipo trickle bed (TBR), debido a sus ventajas comparativas sobre otros tipos de reactores de lecho fijo. Entonces, un conjunto de varios modelos de reactores de tres fases fueron evaluados: Froment et al. (1994) [27], Cheng et al. (2004) [209], Lange et al. (2004) [73], Avraam y Vasalos (2003) [31], Chowdhury et al. (2002) [207], Medjell et al. (2001) [120], Chen et al. (2001) [30], Cotta et al. (2000) [29], Korsten y Hoffman (1996) [28], Tsamatsoulis y Papayannakos (1998) [113], Van Hasselt et al. (1999) [41], Mattos y Guirardello (2000) [206]. Finalmente, para las fases gas y líquida, el modelo reportado por Korsten y Hoffman fue seleccionado, y combinado con el modelo para la fase sólida, reportado por Froment y colaboradores. El modelo, teniendo en cuenta la transferencia de masa, sigue el esquema presentado en la Figura 6.3 (Nomenclatura es dada al final de este capítulo).

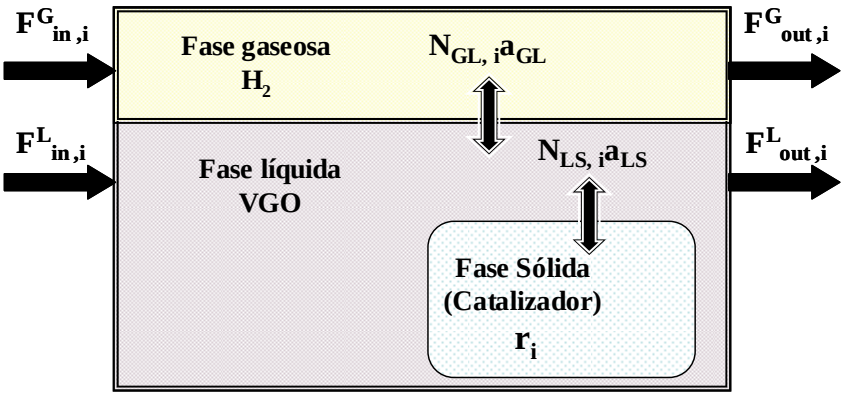


Figura 6.3. Esquema de transferencia de masa para el modelo de reactor TBR

Teniendo en cuenta la información antes mencionada, las siguientes suposiciones y simplificaciones para el modelo fueron hechas para la derivación del modelo matemático:

Modelo estático heterogéneo uni-dimensional (sin gradientes radiales), con las fases gaseosa y liquida en flujo tapón, operando isotérmicamente (catalizador, líquido y gas a la misma temperatura) y en estado estable. Las reacciones suceden cuando el hidrógeno disuelto en la fase líquida entra en contacto con la fase sólida, sin que exista evaporación o condensación de vapores. Las principales reacciones son HDS, HDN y HDA (mono, di y tri–aromáticos). El catalizador tiene propiedades uniformes, trabaja completamente humedecido, no existe desactivación y el volumen del reactor permanece constante.

Un resumen de las principales consideraciones y elementos necesarios para el modelamiento y simulación del reactor de HDT para fracciones del petróleo, es presentado en la Figura 6.4.

6.6.2.1 Ecuaciones de balance

De acuerdo con las suposiciones mencionadas, dos modelos de tres fases, reportados por Korsten y Hoffman para la fase líquida y gaseosa, y por Froment et al., para la fase sólida fueron seleccionados, combinados y usados.

La ecuación de balance de masas para los componentes gaseosos es:

$$\frac{u_G}{RT}\frac{dp_i^G}{dz}+k_i^G a_L\left(\frac{p_i^G}{H_i}-C_i^L\right)=0 \qquad 6.7$$

y para compuestos gaseosos en la fase líquida:

$$u_L\frac{dC_i^L}{dz}-k_i^L a_L\left(\frac{p_i^G}{H_i}-C_i^L\right)+k_i^S a_S(C_i^L-C_i^S)=0 \qquad 6.8$$

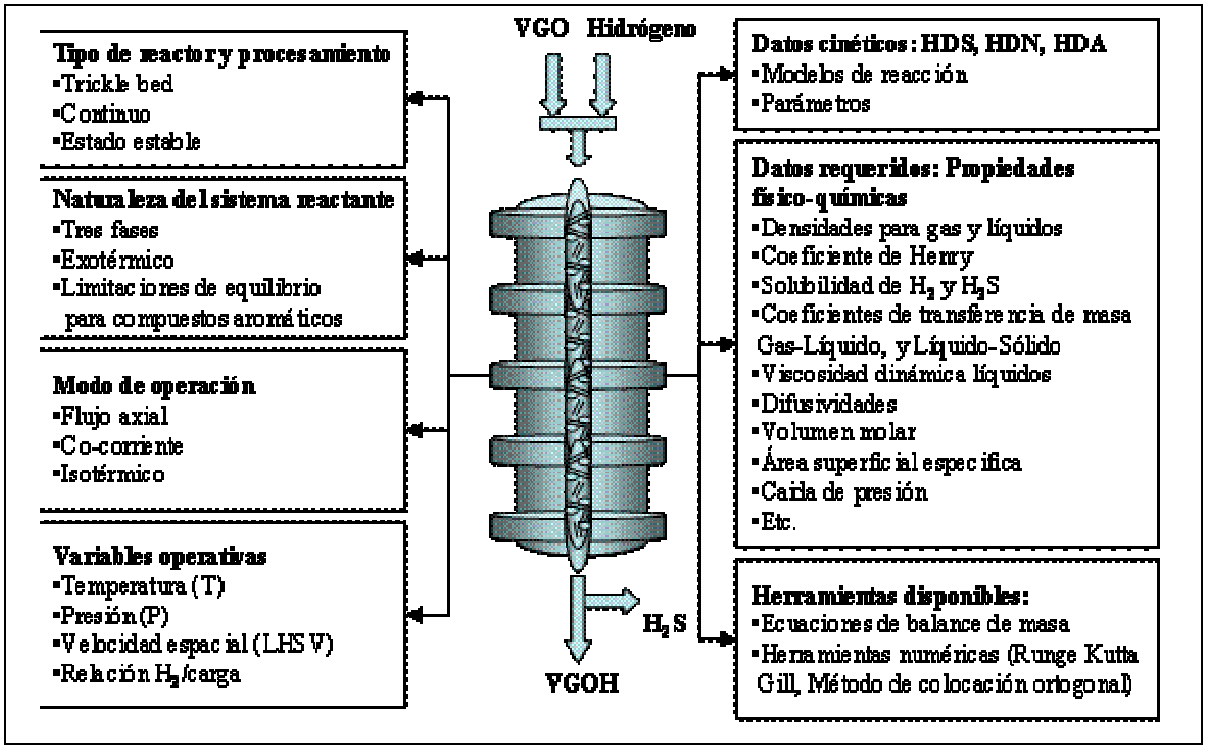


Figura 6.4. Consideraciones y elementos necesarios para el modelamiento y simulación de reactores de HDT

La ecuación de balance de masa para los compuestos orgánicos de azufre y los hidrocarburos líquidos es:

$$u_L \frac{dC_i^L}{dz} + k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) = 0 \qquad 6.9$$

La ecuación de balance de masa para la fase sólida es:

$$\frac{D_{ie}}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dC_{iS}}{dr}\right) = \rho_s \sum_{j=1}^{Nr} S[j,i]\cdot r_j \cdot (C_{iS},...,T_S) \qquad 6.10$$

Donde r es la coordenada radial, con las siguientes condiciones límite:

En $\varepsilon = 0$, $$\frac{dC_{is}}{d\varepsilon} = 0 \qquad 6.11$$

y en $\varepsilon = R$, $$K'(C_i^L - C_i^S) = D_e \frac{dC_i^S}{dr} \qquad 6.12$$

6.6.2.2 Propiedades fisicoquímicas

El modelo propuesto necesita correlaciones para la determinación de la densidad de la carga, coeficientes de Henry H_i , solubilidad del H_2 en la fase líquida, solubilidad del H_2S, coeficientes de transferencia de masa gas-líquido, área superficial específica, etc. Todos estos parámetros deben ser determinados a las condiciones de proceso, para lo cual se ha buscado información disponible en la literatura adaptada para este tipo de cargas. Las correlaciones establecidas son dadas en las ecuaciones 6.13 a 6.26 [28,31,40,215,216].

Densidad de la carga: ρ_0 [lb/ft^3] a S.C. Corrección para alta presión y temperatura: P [psia], T[°R]

$$\rho(P,T) = \rho_0 + \Delta\rho_P - \Delta\rho_T \tag{13}$$

$$\Delta\rho_P = \left[0.167 + (16.181 * 10^{-0.0425*\rho_0})\right] * \left(\frac{P}{1000}\right)^1 - 0.01 * \left[0.299 + (263 * 10^{-0.0603*\rho_0})\right] * \left(\frac{P}{1000}\right)^2 \tag{14}$$

$$\Delta\rho_T = \left[0.0133 + 152.4 * (\rho_0 + \Delta\rho_P)^{-2.45}\right] * (T - 520) - \left[8.1 * 10^{-6} - 0.0622 * 10^{-0.764*(\rho_0+\Delta\rho_P)}\right] * (T - 520)^2 \tag{15}$$

Coeficiente de Henry: v_N: volumen molar gas a S.C, ρ_L: Densidad de líquido a condiciones de proceso.

$$H_i = \frac{v_N}{\lambda_i \rho_L} \tag{16}$$

Solubilidad del hidrógeno: [(Nl H_2)/(MPa*Kg oil)], T[°C], ρ_{20} to 20 °C [g/cm^3]

$$\lambda_{H2} = -0.559729 - 0.42947 * 10^{-3} * T + 3.07539 * 10^{-3}\left(\frac{T}{\rho_{20}}\right) + 1.94593 * 10^{-6} * T^2 + \frac{0.835793}{\rho_{20}^2} \tag{17}$$

Solubilidad de H_2S: $\lambda_{H2S} = Exp(3.3670 - 0.008470 * T)$ (18)

Coeficiente de transferencia de masa gas-líquido: [s^{-1}] ρ_L previamente determinado, G_L: Velocidad de flujo másico superficial del líquido.

$$\frac{K_i^L a_L}{D_i^L} = 7\left(\frac{G_L}{\mu_L}\right)^{0.4}\left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_i^L}\right)^{1/2} \tag{19}$$

Viscosidad dinámica líquida: [mPa*s], T[°R]

$$\mu_L = 3.141*10^{10}(T-460)^{-3.444}(Log(API))^a \tag{20}$$

$$a = 10.313*Log(T-460)-36.447 \tag{21}$$

*Difusividad***:** [cm^2/s], T[°K], μ_L [mPa*s], v_i, v_L: volumen molar de soluto y solvente [cm^3/mol]

$$D_i^L = 8.93*10^{-8}\left(\frac{v_L^{0.267}}{v_i^{0.433}}\right)*\left(\frac{T}{\mu_L}\right) \tag{22}$$

Volumen molar: [cm^3/mol], v_c volumen crítico específico de compuestos gaseosos.

$$v = 0.285*v_c^{1.048} \tag{23}$$

*Volumen crítico***:** [ft^3/lb], T_{MeABP} [°R] Punto de ebullición promedio, $d_{15,6}$ gravedad especifica a 15.6 °C. $v^m{}_c$ to v_c por multiplicación con el peso molecular M.

$$v_c^m = 7.5214*10^{-3}*(T_{MeABP}^{0.2895})*(d_{15.6}^{-0.7666}) \tag{24}$$

Coeficiente de transferencia de masa líquido-sólido: [s^{-1}]

$$\frac{K_i^S}{D_i^L a_S} = 1.8\left(\frac{G_L}{a_S \mu_L}\right)^{1/2} * \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_i^L}\right)^{1/3} \tag{25}$$

Área superficial específica: d_p diámetro de partícula equivalente, ε fracción de vacío del catalizador.

$$a_S = \frac{6}{d_p}(1-\varepsilon) \tag{26}$$

Un paquete numérico específico fue desarrollado para la evaluación de propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de compuestos y mezclas de hidrocarburos, y para cálculos detallados de velocidades de transferencia de masa interfacial, empleando información reportada en la literatura [28,31,156]. Todas las variables del sistema fueron consideradas como funciones adimensionales de la variable espacial. La integración en la dirección axial (sistema de ecuaciones diferenciales) fue desarrollada a lo largo del reactor usando un algoritmo Runge-Kutta-Gill de cuarto orden con tamaño de paso variable, mientras que la integración intraparticular corresponde a un problema de valor límite, el cual requiere un tratamiento apropiado, el método de colocación ortogonal fue exitosamente usado [217,218].

6.7 Resultados y discusión

6.7.1 Perfiles de concentración durante selección de modelos cinéticos

Perfiles de concentración para DBT, H_2 y H_2S en las fases gaseosa y líquida, correspondientes con los modelos cinéticos considerados, fueron obtenidos a través del software. En las Figuras 6.5 a-d son presentados los comportamientos para la concentración de DBT en la fase líquida a lo largo del reactor (para cuatro modelos cinéticos, dos del tipo Langmuir-Hinshelwood, y dos del tipo ley de potencia, como representantes de los otros modelos cinéticos), mientras que en las Figuras 6.6 a-d son presentados los comportamientos para el H_2S. Estos datos fueron obtenidos con base en el conjunto de información básica industrial reportado por Froment et al., 1994.

Figuras 6.5 a-d. Perfiles de concentración para el DBT a lo largo del reactor, empleando cuatro modelos cinéticos distintos

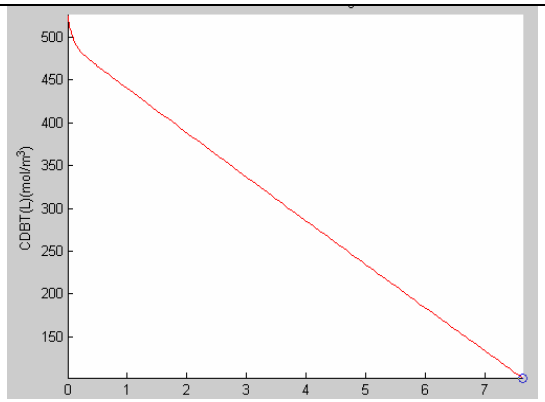


Figura 6.5 a. Broderick *et al.*(1981)

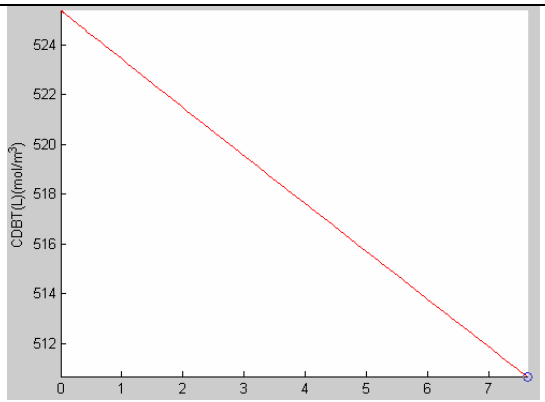


Figura 6.5 b. Froment *et al.*(1994)

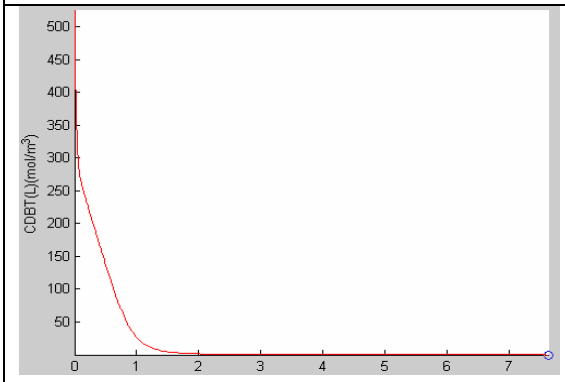


Figura 6.5 c. Van Hasselt *et al.*(1999)

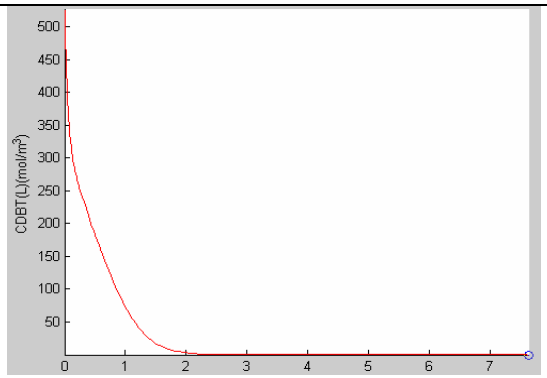


Figura 6.5 d. Chen *et al.*(2001)

Se observaron fuertes diferencias entre los valores de concentración predichos a lo largo del reactor cuando modelos cinéticos tipo Langmuir Hinshelwood (L-H), y modelos tipo Ley de Potencia fueron usados. Con el primer tipo, las concentraciones de DBT presentan una disminución gradual a lo largo del reactor, mientras que con el segundo tipo se presenta una reducción pronunciada en la concentración de DBT en la primera sección del reactor. Un punto remarcable es que los valores de los parámetros cinéticos empleados dependen fuertemente de las condiciones experimentales específicas de cada investigación (y en la realidad son diferentes para todos los modelos); por lo tanto, estas diferencias pueden resultar en tendencias y predicciones fuera de los rangos originales establecidos. Por otro lado, la cantidad de ácido sulfhídrico (H_2S) en el líquido, incrementa muy rápido en la primera parte del reactor. Los resultados obtenidos usando una cinética del tipo Langmuir

Hinshelwood muestran una producción casi constante de H_2S a lo largo del reactor, mientras que usando Ley de Potencia el DBT es consumido rápidamente y el H_2S disminuye hasta casi cero luego de la primera parte del reactor. Estos comportamientos fueron referidos con comportamientos similares en la mayoría de artículos revisados. Por su parte, el segundo conjunto de datos básicos presenta una mayor temperatura, casi el doble de presión, y algunas propiedades catalíticas que resultan mejores para el proceso de HDT, comparadas con las del primer conjunto de datos.

Figuras 6.6 a-d. Perfiles de concentración para el H_2S a lo largo del reactor, empleando cuatro modelos cinéticos distintos

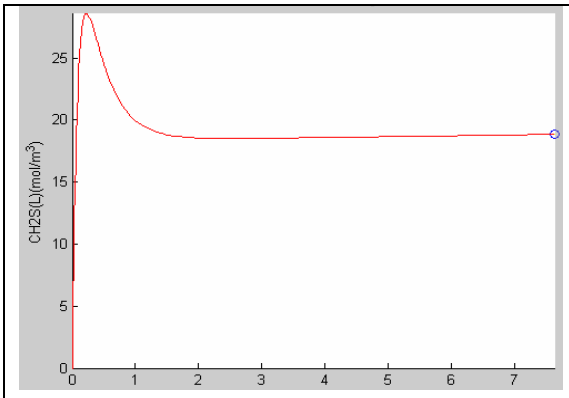


Figura 6.6 a. Broderick *et al.*(1981)

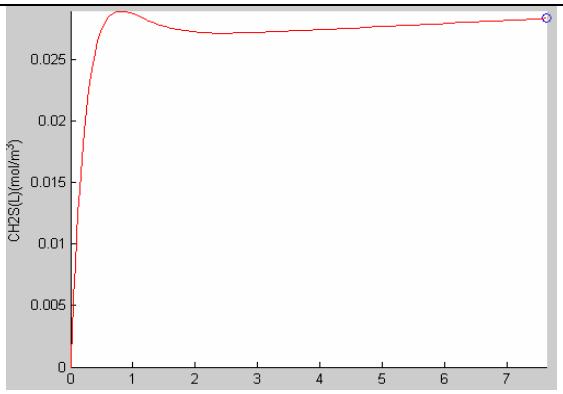


Figura 6.6 b. Froment *et al.*(1994)

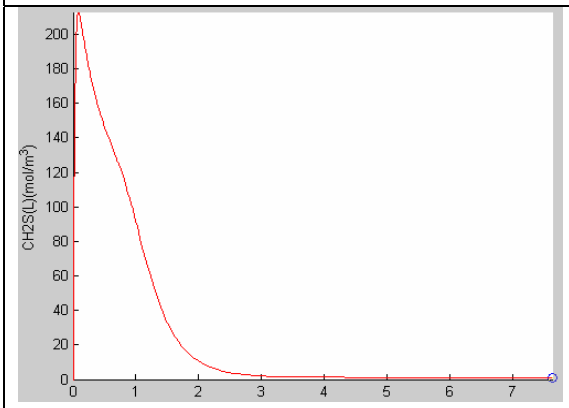


Figura 6.6 c. Van Hasselt *et al.*(1999)

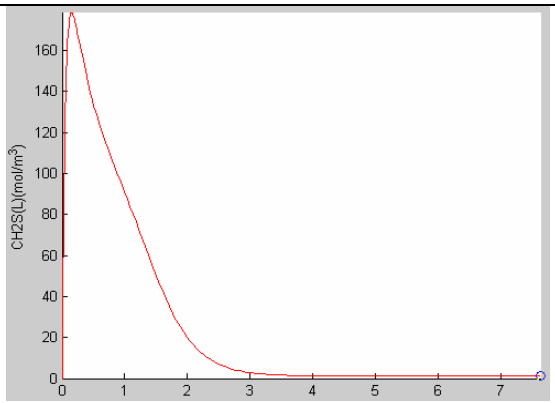


Figura 6.6 d. Chen *et al.*(2001)

6.7.2 Variables operacionales

El impacto de las principales variables de operación sobre el desempeño del reactor pueden ser resumidas como sigue: Para mejorar las conversiones de azufre y nitrógeno, tres procedimientos pueden ser seleccionados: incrementar la temperatura, disminuir la velocidad espacial, o incrementar la presión. Es este trabajo, la temperatura tuvo la mayor influencia sobre el proceso de HDT, comparado con el resto de los parámetros. Altas temperaturas también favorecieron la saturación de aromáticos. Fue observado que la velocidad de remoción de compuestos de azufre fue más rápida que para compuestos de nitrógeno, bajo las condiciones de proceso estudiadas; sin embargo, este comportamiento es menos evidente a altas temperaturas. Observaciones similares han sido reportadas por otros investigadores [20,154,155,157]. El efecto de la temperatura sobre la conversión de compuestos de azufre (S), nitrógeno básico (Nb) y nitrógeno no-básico (Nnb) durante el hidrotratamiento del gasóleo de vacío seleccionado en la planta piloto, es presentado en la Figura 6.7. Al incrementar la temperatura, HDS y HDN mejoran significativamente. Del mismo modo, en la Figura 6.8 es presentado el comportamiento de compuestos mono-aromáticos (MA), di-aromáticos (DA), tri-aromáticos (TA), y poli-aromáticos (PA). El contenido de MA incrementa, mientras que los di, tri y poli-aromáticos disminuyen a medida que la temperatura aumenta. Sin embargo, la disminución de di, tri y poli-aromáticos es más rápida hasta 350 °C, cuando la velocidad de disminución se hace menor. Los mono-aromáticos fueron los compuestos menos reactivos y los poli-aromáticos los más reactivos. El orden de reactividad fue: MA/DA/TA/PA a todas las temperaturas investigadas, con una relación a 370 °C de 1.0/2.0/2.5/3.0, y a 390 °C de 1.0/1.5/2.0/2.5, mostrando que a altas temperaturas, restricciones de equilibrio termodinámico son impuestas, principalmente para tri y poli-aromáticos, lo que induce a reducciones significativas en la conversión.

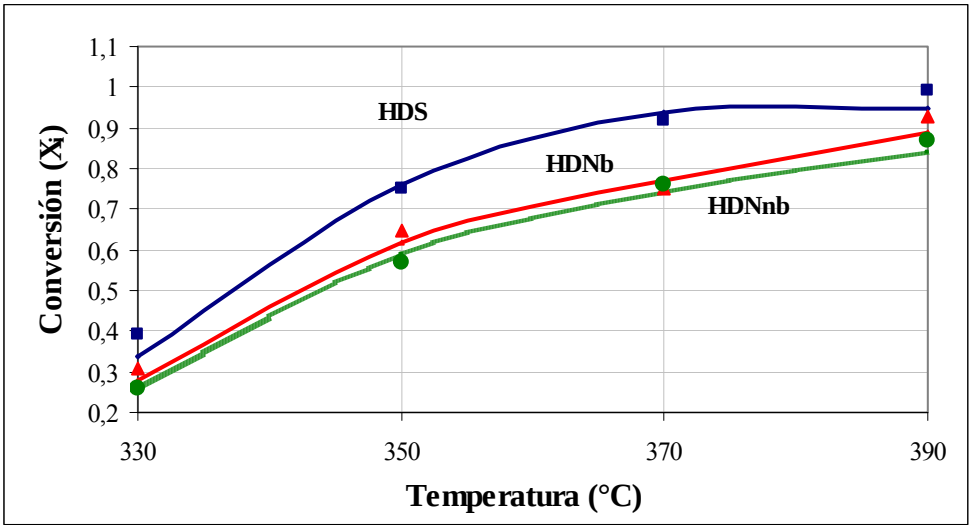


Figura 6.7 Variaciones simuladas (líneas) y experimentales (puntos) de la conversión de compuestos de azufre -HDS (■), nitrógeno básico-HDNb (▲), y nitrógeno no-básico-HDNnb (○) vs. temperatura de HDT

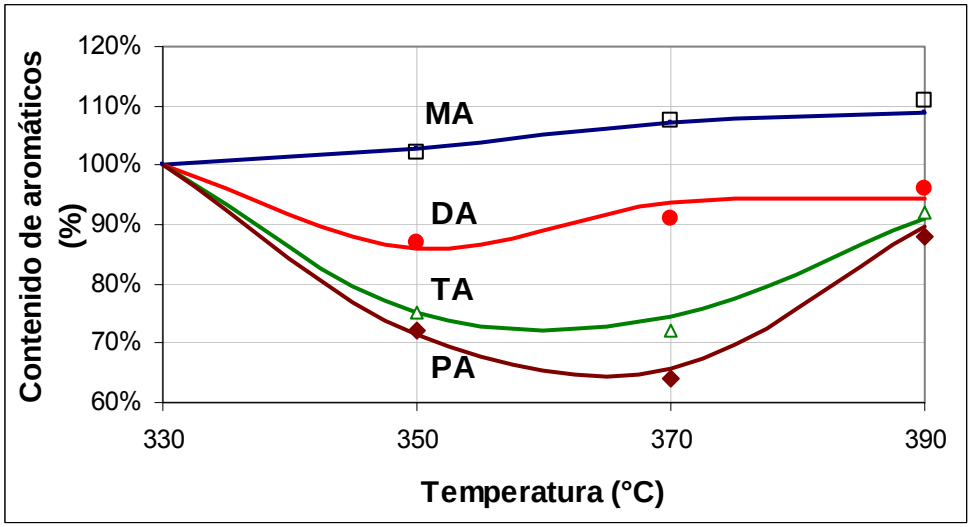


Figura 6.8. Variaciones simuladas (líneas) y experimentales (puntos) de las conversiones de monoaromáticos -MA (□), diaromáticos-DA (●), triaromáticos -TA (△), y poliaromáticos-PA (◆) vs. temperatura de HDT

6.7.3 Desempeño de la simulación del reactor Trickle bed

Los resultados obtenidos a partir del software desarrollado mostraron un buen acuerdo entre los datos teóricos y experimentales a la salida del reactor. Los perfiles de concentración para los compuestos seleccionados a lo largo del reactor son presentados en la Figura 6.9, a una temperatura de operación de 350 °C. A medida que la longitud del reactor incrementa, la concentración de mono-aromáticos aumenta, mientras que las concentraciones de azufre, nitrógeno y aromáticos totales, disminuyen. Por otro lado, la concentración de H_2S incrementa rápidamente alcanzando un valor máximo en la mitad de la longitud del reactor, luego de lo cual comienza a disminuir suavemente. Los resultados del modelo fueron comparados con los datos experimentales obtenidos a la salida de la planta piloto, y un notable acuerdo entre los dos valores fue observado; sin embargo, mediciones experimentales para H_2S no pudieron ser tomadas y por tanto comparaciones no pudieron ser realizadas. De cualquier modo, el perfil obtenido indica que la concentración de H_2S en el líquido incrementa rápidamente, al tiempo que la concentración de hidrógeno disminuye (no mostrado en la gráfica), lo cual es atribuido a la alta velocidad de reacción sobre el lecho catalítico en la primera parte del reactor. Una vez alcanza un máximo, la concentración de H_2S se ve disminuida por la menor velocidad de reacción, mientras que probablemente el balance con la transferencia de masa, indicarán la forma y pendiente de esta curva. Este comportamiento está en acuerdo con perfiles presentados en la literatura para fracciones medias del petróleo y presiones de operación moderadas (4-6 MPa) [27,31,156].

En general, se observó una fuerte dependencia de la constante de velocidad para cada reacción seleccionada, así como de la mayoría de parámetros fisicoquímicos con la temperatura de operación. Una comparación entre los valores de concentraciones másicas para azufre, nitrógeno, y aromáticos a la salida del reactor, muestra un error absoluto promedio para todas las predicciones de menos del 8.0% (promedio de las diferencias entre los valores experimentales y calculados).

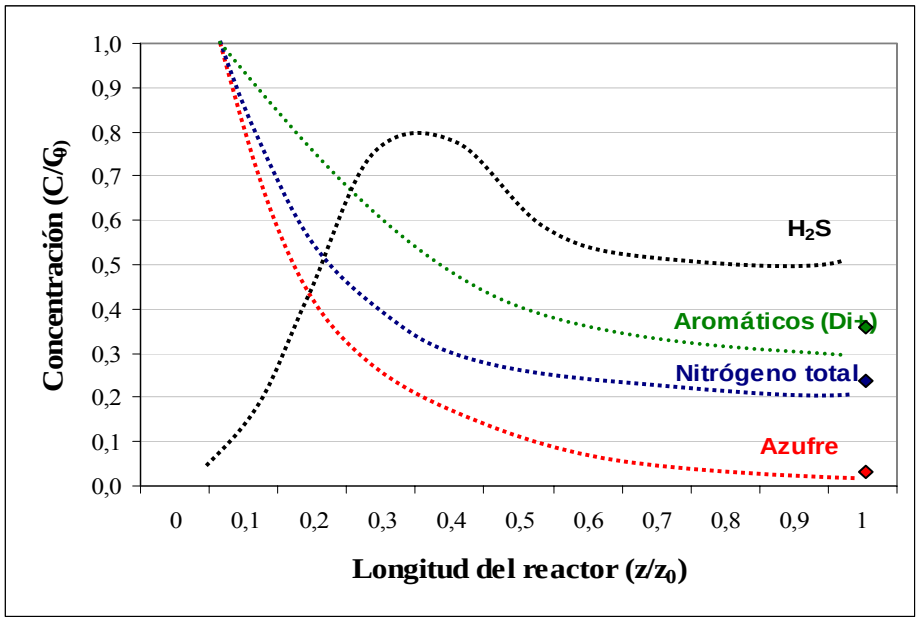


Figura 6.9. Variaciones simuladas (líneas) de las concentraciones en fase líquida para azufre, nitrógeno total, di+ aromáticos y H_2S, y datos experimentales a la salida del reactor para azufre, nitrógeno total y di+ aromáticos. T= 350 °C.

El modelo contiene fenómenos de transporte de masa en la interfase gas-líquido y líquido-sólido. En literatura abierta se encuentra un número de correlaciones para predecir los coeficientes de transferencia de masa; sin embargo, estos coeficientes han sido desarrollados mayoritariamente en sistemas no-reaccionantes, y sobre todo a presión y temperatura ambiente. Para la estimación de los coeficientes de transferencia de masa es esencial el conocimiento de la densidad, viscosidad o difusividad molecular bajo condiciones de proceso. Ya que las fracciones de petróleo de alto punto de ebullición se pueden volver inestables a temperaturas sobre los 350ºC, la estimación de estas propiedades puede incluir cierta incertidumbre. No obstante, la simulación muestra una concordancia muy aceptable con los resultados experimentales. El escalamiento de los datos de planta piloto a un reactor industrial tipo TBR puede dar cálculos errados, debido a que la velocidad superficial de flujo másico en los reactores a gran escala es mucho más grande que en los reactores de planta piloto. Puesto que la efectividad de contacto depende fuertemente de la velocidad de flujo másico, la eficiencia de humedecimiento de los

reactores de planta piloto puede ser la quinta o sexta parte de la eficiencia de humedecimiento del reactor industrial, considerando que se obtenga un humedecimiento completo del catalizador en las plantas industriales (Korsten y Hoffman, 1996). De otro lado, debido al gran diámetro de los reactores comerciales, un humedecimiento incompleto del catalizador también puede ocurrir si los distribuidores de líquido son inadecuados.

6.8 Conclusiones

Un diseño secuencial de experimentos apoyado en la técnica de programación cuadrática secuencial, fue usado para discriminación de modelos cinéticos de HDS, y para estimar sus parámetros cinéticos, a partir de datos obtenidos en planta piloto. Expresiones cinéticas para HDN y para HDA también fueron seleccionadas de la literatura. Gasóleos de vacío fueron empleados como cargas a la planta piloto, donde un modelo heterogéneo y en estado estable fue desarrollado para llevar a cabo la simulación, teniendo en cuenta las reacciones de HDS, HDN y HDA. El modelo para la fase sólida fue resuelto mediante métodos de colocación ortogonal, mientras que para la fase gas y líquida, se empleó el método de Runge Kutta Gil de cuarto orden y tamaño de paso variable. La influencia de las principales variables de operación (T, P, LHSV) sobre el HDT del gasóleo de vacío, fue establecida, confirmando que altas temperaturas, altas presiones y bajas velocidades espaciales, mejoran la conversión de compuestos de azufre y de nitrógeno. El buen acuerdo entre datos calculados y experimentales condujo al desarrollo de una interfase de uso amigable para facilitar la simulación del reactor de HDT e interpretar sus resultados. Adicionalmente, en este trabajo fue establecida una significativa influencia de efectos inhibitorios, por lo que investigación más profunda sobre modelos cinéticos para reacciones simultaneas de HDS, HDN y HDA se hace necesaria.

6.9 Nomenclatura

$a_v^{'}$ = *área interfacial gas-líquido por unidad de volumen de reacto,*

$a_v^{''}$ = *área interfacial líquido-sólido por unidad de volumen de reactor*

C_i = *concentración molar del componente i*

C_{iS} = *concentración molar de i dentro del sólido*

C_{is}^{s} = *concentración molar del reactivo fluido i en la superficie del sólido*

D_{ie} = *difusividad efectiva del componente i para transporte*

d_p = *diámetro de particula equivalente*

d_r = *diámetro del reactor*

F_i = *velocidad de flujo molar del componente i*

H_i = *coeficiente de la ley de Henry*

k = *coeficiente de velocidad de reacción*

k_G = *constante de transferencia de masa desde el gas a la interfase gas-líquido*

k_L = *constante de transferencia de masa desde la interesase gas-líquido hasta el líquido (bulk)*

k_l= *constante de transferencia de masa líquido-sólido*

K_i = *constante de equilibrio de adsorción del componente i*

K_L = *coeficiente de transferencia de masa global en términos de gradiente de concentración del líquido*

N = *numero de especies*

N_r = *numero de reacciones*

$N_{GL,i}$ a_{GL} = *coeficiente de transferencia de masa desde el gas a la interesase gas-líquido*

$N_{LS,i}$ a_{LS} = *coeficiente de transferencia de masa líquido-sólido*

n = *orden de reacción*

P_t =*presión total*

r_j =*velocidad de reacción de la reacción j por unidad de masa catalítica en reacciones heterogéneas*

R = *constante de ley de los gases*

S = *matriz ded coeficientes estequimetricos* $[S_{j,i}]$

T =*temperatura absoluta, K*

U_{sG} = *velocidad superficial del gas*

U_{sL} = *velocidad superficial de líquido*

z = *coordenada axial en el reactor*

Símbolos Griegos

ε =*fracción de vacío en el lecho*

μ_G = *viscosidad del gas*

μ_L = *viscosidad del líquido*

ρ_B = *densidad (bulk) del catalizador*

ρ_f = *densidad del fluido*

ρ_G = *densidad del gas*

ρ_L = *densidad del líquido*

ρ_s = *densidad del catalizador*

Subíndices y superíndices

DBT = dibenzotiofeno

A = Aromáticos

N_{NB} = nitrógeno no-básico

N_B = nitrógeno básico

H_2 = hidrógeno molecular

H_2S = acido sulfidrico

i = componente i

in = entrada

out= salida

I = interfases

G = fase gaseosa

L = fase liquida

p = pellet

s = dentro del sólido, velocidad superficial

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 Conclusiones generales de la investigación

- Fue demostrado que la combinación de técnicas analíticas seleccionadas permitió el monitoreo eficiente de las principales reacciones (HDS, HDN, HDA) durante el hidrotratamiento de fracciones pesadas del petróleo como gasóleos y fondos de vacío.

- Fue demostrado que la metodología propuesta de emplear cargas reales y enriquecerlas con compuestos puros para su hidrotratamiento a condiciones operacionales industriales, permite la investigación de las reacciones simultáneas y de fenómenos de inhibición y promoción dentro de las cargas reales.

Con respecto a los resutados obtenidos en la investigación de *comportamientos simultáneos* de compuestos de azufre, nitrógeno y aromáticos en los gasóleos y fondos de vacío seleccionados se puede concluir que:

- Los contenidos de azufre, nitrógeno básico, y nitrógeno no-básico incrementan con el aumento en el punto de ebullición promedio de las cargas, siendo el nitrógeno el que lo hace en mayor proporción. Fue encontrado que el nitrógeno no-básico es más reactivo que el nitrógeno básico, y que sus reactividades disminuyen con el incremento en el punto de ebullición, pero que su remoción no siempre mejora con el incremento de temperatura de hidrotratamiento, ya que la reactividad también depende de la naturaleza y tipo de compuestos presentes.

- Una función lineal correlacionó satisfactoriamente los contenidos de azufre con los contenidos de nitrógeno, así como el contenido de nitrógeno básico con el contenido de nitrógeno no-básico en las cargas. Por lo tanto, el contenido de nitrógeno podría ser usado para determinar la reactividad de diferentes fracciones pesadas del petróleo, lo cual podría ser útil para seleccionar o mezclar diferentes cargas, para modelar los procesos, para hacer experimentación con base en compuestos modelo, interpretar datos cinéticos, etc.

- El orden de reactividad para los compuestos monitoreados durante el hidrotratamiento del gasóleo de vacío seleccionado fue: azufre > poliaromáticos > triaromáticos > nitrógeno no-básico > diaromáticos > nitrógeno básico = monoaromáticos (S>PA>TA>Nnb>DA>Nb=MA), siguiendo la relación aproximada de 3.0/2.0/1.8/1.6/1.5/1.0=1.0, mientras que para el fondo de vacío fue: azufre > poliaromáticos > triaromáticos > nitrógeno no-básico = diaromáticos > nitrógeno básico > monoaromáticos (S>PA>TA>Nnb=DA>Nb>MA), siguiendo la relación aproximada de 5.0/2.5/1.8/1.5 =1.5/1.3/1.0. Las dos cargas siguen un orden similar aunque con leves diferencias cuantitativas. Estos resultados indican que los monoaromáticos son significativamente los más difíciles de saturar y que los compuestos de nitrógeno básico son los más refractarios.

- Fue observado que la eliminación de azufre y compuestos de nitrógeno fue mejor por la ruta indirecta (separación por cortes) que por la ruta directa (carga total) en 4-6% para el VGO y en 6-10% para el DMO. Explicado en este trabajo por la disminución de inhibiciones y de compuestos refractarios que compiten por los sitios activos del catalizador cuando cada corte es hidrotratado por separado. Esta conclusión permitiría establecer mejores esquemas de HDT a través del uso de diferentes reactores, diferentes catalizadores, y diferentes condiciones de operación para cada corte de una misma carga, con el propósito de alcanzar las restricciones ambientales y mejorar la calidad de los productos.

- Se encontró que HDS es más sensible al incremento de la temperatura que HDN y HDA, y que el incremento de la temperatura de operación hasta 370°C favorece las reacciones de hidrogenación de todos los compuestos aromáticos, sin alcanzar significativamente el equilibrio de reacciones inversas de aromáticos policondensados, y por lo tanto, evitando el consumo adicional de hidrógeno en el proceso.

Con respecto a los resutados obtenidos en la investigación de *comportamientos inhibitorios y promotores* de compuestos de azufre, nitrógeno y aromáticos, en los gasóleos y fondos de vacío seleccionados y enriquecidos con compuestos puros, se puede concluir que:

- *Acridina* presentó efectos inhibitorios sobre HDS y HDN del VGOH matriz y base parafínica (BP), confirmando el comportamiento inhibitorio del nitrógeno básico en el HDT reportado en literatura. Por su parte, *carbazol* mostró efectos inhibitorios para HDS en BP (matriz liviana) pero efectos promotores en HDS y HDN de VGOH matriz, lo que no ha sido reportado aún en literatura para ningún caso.

- *Antraceno* produjo efectos promotores sobre HDS de VGOH matriz y BP, así como fue promotor en la reducción de Nb en la BP. Cuando se usaron altas concentraciones de antraceno (10%) se encontraron efectos inhibitorios para HDS pero promotores para HDN (Nb y Nnb). El efecto de otros aromáticos como *tetralina, naftaleno y pireno* fue casi insignificante sobre las principales reacciones de HDT.

- *Agua* tuvo efectos positivos en la reducción de azufre y Nnb, pero fue inhibidor para Nb en el VGOH matriz. No se detectaron efectos aparentes en mezclas de agua con BP, pero el agua ayudó a la saturación de mono-aromáticos y di-aromáticos, mientras que mínimos efectos fueron observados en tri-aromáticos, y una leve negativa influencia fue detectada para la hidrogenación de los poli-aromáticos en todas las cargas empleadas.

- Dibenzotiofeno presentó efectos promotores sobre la saturación de aromáticos policíclicos en todas las cargas empleadas, explicado en esta investigación por el efecto positivo de ciertos niveles de H_2S (subproducto de hidrogenación de DBT) que mantienen sulfurizado el catalizador y promueven las reacciones que siguen la ruta de hidrogenación, donde seguramente se adsorben los compuestos aromáticos policondensados, que son los más reactivos.

- Para explicar los efectos promotores fue considerado en esta investigación que: a altas presiones, compuestos de nitrógeno, aromáticos, o sus especies disociativas pueden actuar como co-catalizadores en reacciones simultáneas, ya sea controlando o creando nuevos sitios activos responsables por la ruta de hidrogenación (HYD), o reemplazando sitios existentes de hidrogenólisis directa (DDS) por nuevos sitios de HYD. También fue considerado en esta investigación que el efecto promotor del agua sobre las reacciones de HDT, puede ser debido a que el agua se adsorbe y desorbe rápidamente de los sitios catalíticos de DDS, ayudando a la desorción de compuestos cercanos fuertemente adsorbidos, o removiendo depósitos de coque o material polimerizado de la superficie del catalizador.

Con respecto a los resutados obtenidos en la investigación del efecto de la *concentración de agua emulsionada* en los fondos de vacío seleccionados (DMOs), se puede concluir que:

- El efecto de adicionar agua entre 2.5 y 7.5% emulsionada a cargas pesadas como los DMOs consiste en suprimir la formación de productos policondensados, y acelerar la hidrogenación de compuestos monoaromáticos, así como en promover la conversión en términos de CCR, de reducción de los puntos de ebullición, y con menor efecto en promover la conversión de reacciones de HDS siempre y cuando las temperaturas no sean muy elevadas. Por debajo de 2.5% de agua emulsionada solamente la relación H/C se ve significativamente mejorada, mientras que agua por encima de 7.5% produce inhibiciones más marcadas y presenta problemas con la operación de la planta por sobre-presiones en el reactor.

- El efecto de incrementar la temperatura a las emulsiones consiste en promover la conversión en términos de HDS, HDN, HDM, así como de CCR, y de la relación H/C. El efecto de la temperatura sobre la conversión de aromáticos es menos claro, debido probablemente a la irreversibilidad de estas reacciones a las condiciones investigadas.

- La adición de agua emulsionada a las corrientes que se hidrotratan industrialmente puede producir valiosos efectos técnico-económicos que redundarían en la calidad ambiental y técnica de los combustibles, así como de los productos intermedios que se alimentan a procesos de craqueo catalítico.

Con respecto al *modelamiento y simulación* de las reacciones simultáneas de HDS, HDN y HDA se puede concluir que:

- Fue usado exitosamente un diseño secuencial de experimentos, apoyado en la técnica de programación cuadrática secuencial, para la discriminación de modelos cinéticos de HDS, y para estimar sus parámetros cinéticos, a partir de datos inicialmente obtenidos en planta piloto y de simulaciones progresivas del reactor. Un modelo heterogéneo, isotérmico y en estado estable fue desarrollado para llevar a cabo la simulación, teniendo en cuenta las reacciones de HDS, HDN y HDA. Se desarrolló una interfase bajo Matlab 6.5® obteniendo perfiles de concentración para los componentes seleccionados, y se confirmó que en general, altas temperaturas, altas presiones y bajas velocidades espaciales, mejoran la conversión de compuestos de azufre y de nitrógeno.

7.2 Recomendaciones para trabajo posterior

- Realizar pruebas adicionales de emulsiones con agua, poniendo atención especial a posibles cambios en la estructura del catalizador (soporte, sitios activos). Así mismo, profundizar en los posibles efectos del agua emulsionada durante las reacciones de hidrotratamiento profundo de fracciones livianas del petróleo, como diesel y naftas.

- Profundizar en la investigación de las transformaciones (saturación de anillos, longitud de cadenas alquílicas, reacciones de alquilación o dealquilación, etc.) que puede inducir la presencia de agua en las reacciones simultáneas de HDT, a través de la resonancia magnética nuclear (RMN).

- Considerar más profundamente los posibles efectos que puedan tener la temperatura y la presión en mitigar las inhibiciones, o transformarlas en promociones. Así como considerar que los compuestos parcialmente hidrogenados puedan tener efectos más significativos que los compuestos originales.

- Considerar dentro del modelamiento y simulación de los reactores de hidrotratamiento, la inclusión de otras reacciones como hidrodesmetalización (HDM) e hidrodesoxigenación (HDO) junto con HDS, HDN y HDA, además de tener en cuenta la desactivación del catalizador, y la adiabaticidad del proceso.

8. Referencias

[1] Isaacs, E., "Canadian Oil Sands: Development and Future Outlook" Alberta Energy. Research Institute, http://www.aeri.ab.ca (2004).

[2] Davis G. Energy Security and Sustainability, UNECE Sust. Energy Committee, Geneva, Nov., 2002

[3] Meyers Robert. Handbook of Petroleum Refining Processes. Third Edition. McGraw Hill. United Sates, 2004.

[4] Stanislaus A., Cooper B. H. Catal. Rev. - Sci. Eng., 38, (1996) 76-123.

[5] Sau M., Basak K., Manna U., Santra M., Verma R. Catal. Today 109 (2005) 112–119

[6] Breysse M., Djega-Mariadassou G., Pessayre S., Geantet C., Vrinat M., Pérot G., Lemaire M. Catal. Today, 84 (2003) 129–140

[7] Plantenga F., Leliveld R. Appl. Catal., A 248 (2003) 1-7

[8] Jongpatiwut S., Li Z., Resasco D., Alvarez W., Sughrue E., Dodwell G. Appl. Catal., A 262 (2004) 241–253

[9] Hunter, M.; Gentry, A.; Lee, S.; Groeneveld, L.; Olivier, C.; Pappal., D. NPRA 2000 Annual Meeting, San Antonio, TX, Mar 26-28, 2000; Paper AM-00-18.

[10] Lylykangas M., Rautanen P., Krause O. Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 5632-5639.

[11] Speight J. G. The desulfurization of heavy oils and residua. Marcel Dekker, INC., New York, 1981, 213p

[12] Hatanaka S., Yamada M. Sadakane O. Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 1519-1523

[13] Song C. Catal. Today 86 (2003) 211–263

[14] Baron K., Miller R., Tang A., Palmer L. NPRA Annual Meeting, New Orleans, 1992; Paper AM9220

[15] Desai, P. H.; Lee, S. I.; Jonker, R. J.; De Boer, M.; Vrieling, J.; Sarli, M. S. Reduce Sulfur in FCC Gasoline. Fuel Reformulation 1994, Nov/Dec, 43.

[16] Ali, S. A.; Anabtawi, J. A.. Oil Gas J. 3 (1995) 48.

[17] Farag H., Sakanishi K., Mochida I., Whitehurst D. Energy Fuels 13 (1999) 449-453

[18] Farag H., Sakanishi K., Kouzu M., Matsumura A., Sugimoto Y., Saito I. Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003a), 306-310

[19] Farag H., Sakanishi K., Kouzu M., Matsumura A., Sugimoto Y., Saito I. Catal. Commun. 4 (2003b) 321–326.

[20] Ferdous D., Dalai A. K., Adjaye J. Energy Fuels 17 (2003) 164-171.

[21] Sumbogo S. D., Yang H, Choi K., Korai Y., Mochida I. Appl. Catal. A: 252 (2003) 331–346

[22] Rana Mohan S., Navarro Rufino, Leglise Jacques. Catal. Today 98 (2004) 67–74

[23] I&D. División de Tecnologías Complementarias. Instituto Colombiano del Petróleo. 2003.

[24] Melis S., Erby L., Sassu L., Baratti R. Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 5671 – 5677

[25] Whitehurst D., Isoda T., Mochida I. Adv. Catal. 42 (1998) 345-471.

[26] Prins R. Adv. Catal. 46 (2001) 399-464.
[27] Froment G. F.; Depauw G., Vanrysselberghe V. Ind. Eng. Chem. Res. 33/12 (1994) 2975-2988.
[28] Korsten H., Hoffman U. AIChE J. 42 (1996) 5.
[29] Cotta, R.M, Wolf-Maciel,M.R., Maciel Filho R. Comp. Chem. Eng, 24 (2000) 1731-1735.
[30] Chen, J., Ring, Z. Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 3294-3300.
[31] Avraam D., Vasalos I. A. Catal. Today 79–80 (2003) 275–283.
[32] Rodriguez M.A., Ancheyta J. Energy Fuels 18/3 (2004) 789-794.
[33] Dudukovic M., Larachi F., Mills P. Catal. Rev. 44/1 (2002) 123-246.
[34] Girgis M. J., Gates B.C. Ind. Eng. Chem. Res. 30/9 (1991) 2021-2058
[35] Chishti H., Williams P. Fuel 78 (1999) 1805-1815.
[36] Pedernera E., Reimert R., Luan N., Van Buren V. Catal. Today 79–80 (2003) 371–381.
[37] Chianelli R., Berhault G., Raybaud P., Kasztelan S., Hafner J., Toulhoat H. Appl. Catal. A. 227/1-2 (2002) 83-96
[38] Ho T. C. En: Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions. Elsevier Science B.V. (1999) 177-193.
[39] Van Looij F., Van Der Laan P., Stork W., Dicamilllo D. Appl. Catal. A: 170 (1998) 1-12.
[40] Khadilkar, M.R., Mills, P.L., Dudukovic, M.P. Chem. Eng. Sci. 54 (1999) 2421 – 2431
[41] Van Hasselt. B.W., Lebens. P.J.M., Calis. H.P.A., Kapteijn, F., Sie. S.T., Moulijn J.A., Van Den Bleek. C.M. Chem. Eng. Sci. 54 (1999) 4791- 4799.
[42] Iliuta I., Ortiz A., Larachi F., Grandjean B., Wild G. Chem. Eng. Sci. 54 (1999) 5329-5337.
[43] Bej Shyamal. Energy Fuel 16 (2002) 774-784.
[44] Steiner P., Blekkan E. Fuel Process. Technol. 79 (2002) 1-12
[45] Marroquin G., Ancheyta J., Ramirez A., Farfán E., Energy Fuels 15/5 (2001) 1213-1219.
[46] Castellanos J., Tellez M. Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, No 1. 1985
[47] Carrillo M., Florez P., Bravo M. Revista del Instituto Mexicano del Petróleo. Vol XIX No 1, 1987.
[48] Lima J. R. D. Curso Básico de Hidrorrefino - Modulo IV. Variáveis operacionais. Petrobrás/Serec/Cen-Sud, Rio de Janeiro, 1990
[49] Egorova M., Prins R. J. Catal. 225 (2004) 417–427
[50] Ancheyta J., Angeles M., Macias M., Marroquín G., Morales R. Energy Fuels 16 (2002) 189-193
[51] Vrinat, M. XX Encuentro Nacional de la AMIDIQ, Puerto Vallarta, 11/05-14/05 1999, 99nc 001.
[52] Lecrenay E., Mochida I. En: Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions. Elsevier Science (1997) 333-342.
[53] Broderick D.H., Gates B.C. AIChE J. 27/4 (1981) 663 -672.
[54] Knudsen K., Cooper B., Topsoe H. Appl. Catal. A. 189 (1999) 205-215.
[55] Schulz H., Bohringer W., Waller P., Ousmanov F. Catal. Today 49 (1999) 87-97
[56] Ma X., Sakanishi K., Mochida I. Ind. Eng. Chem. Res. 35/8 (1996) 2487-2494
[57] Sambi I., Khulbe K., Mann R. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 21/4 (1982) 575-580.

[58] Egorova M., Prins R. J. Catal. 224 (2004b) 278-287
[59] Bej S., Dalai A., Adjaye J. Energy Fuels 15 (2001) 377-383
[60] Van Gestel J., Dujardin C., Maug F., Duchet J. C. J. Catal. 202 (2001) 78–88
[61] Prins R., Jian M., Flechsenhar M. Polyhedron 16/18 (1997) 3235-3246
[62] Cooper B., Donnis B. Appl. Catal. A. 137 (1996) 203-223
[63] Koltai T., Macaud M., Guevara A., Schulz E., Lemaire M., Bacaud R., Vrinat M. Appl. Catal. A. 231 (2002) 253–261.
[64] Korre S., Klein M., Quann R. Ind. Eng. Chem. Res.34 (1995) 101-117
[65] Lappas A., Iatridis D., Vasalos I. Catal.Today 50 (1999) 73-85.
[66] Christensen G., Apelian M., Hickey K., Jaffe S. Chem. Eng. Sci. 54 (1999) 2753-2764
[67] Salazar D., Maya R., Mariaca E. Rodríguez S., Aguilera M. Catal. Today 98 (2004) 273–280
[68] Xu C., Gao J., Zhao S, Lin S. Fuel 84 (2005) 669–674
[69] Nylén U., Delgado J., Järas S., Boutonnet M. Fuel Process. Technol. (2004) 3-12
[70] Baldrich C., Novoa L., Martínez J., Molina D. Ciencia, Tecnología y Futuro, 1 (1995) 125-133.
[71] Altgelt K., Boduzinski M. Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions. New York, Marcel Dekker, INC., 1994
[72] Fisher I., Navarro U., Laurence A. Petro-Canadá Products Research & Development Centre, April 1989.
[73] Lange R, Schuberta M., Dietrichb W. Chem.Eng. Sci. 59 (2004) 5355-5361
[74] Barbosa A., Brito J. J. Catal. 171/2 (1997) 467-475
[75] Meriño L., Giraldo S., Centeno A. Appl.Catal. A. 197/1 (2000) 61-68.
[76] Machuca F., Giraldo S., Centeno A., Fierro J. J. Colloid Interface Sci. 237/2 (2001) 290-293
[77] Pinzón M, Centeno A, Giraldo S. Appl. Catal. A. 302 (2006) 118–126.
[78] Perez D., Giraldo S., Centeno A. Appl. Catal. A. 315 (2006) 35–43
[79] Nuñez M., Pachon Z., Kafarov V., Resasco D. Appl.Catal. A. 199 (2000) 263–273.
[80] Nuñez M., Villamizar M. Appl. Catal. A. 252 (2003) 51–56.
[81] Westervelt R. Chem.Week 163 (2001) 30-38
[82] Silvy R. P., Oil Gas J., 81 (2002) 16-22
[83] Shafi R., Hutchings G. J., Cat. Today. 59 (2000) 423-429
[84] Chianelli R., Berhault G., Raybaud P., Kasztelan S., Hafner J., Toulhoat H. Appl. Catal. A. 227/1-2 (2002) 83-96
[85] Egorova M. Study of aspects of deep hydrodesulfurization by means of model reactions. Thesis of doctorate, Swiss Federal Institute Of Technology Zurich, Switzerland, 2003
[86] Akzo Nobel Corporate Website. www.akzonobel-catalysts.com
[87] UOP – A Honeywell Company. Hydrotreating. http://www.uop.com/refining/1060.html
[88] Cotta Raissa. Cinética e modelagem do reator de HDT. Dissertação de mestrado, Universidade estadual de Campinas, Brasil, 1995.

[89] Absi-Halabi M., Stanislaus A., Qabazard H. Hydrocarbon Proc. 2 (1997) 45.

[90] Shyamal Bej. Energy Fuels, 16/3 (2002), 774 -784

[91] Shah Y.T. Gas-Liquid-Solid Reactor Design. Mc Graw Hill, New York, 1979.

[92] Faro Jr., A. C. Catalisadores de hidrorrefino. Publicação interna, Petrobrás-Serec/CEN-SUD, Rio de Janeiro, 1989

[93] Mattos, M. E. Tesis de mestrado. Universidade estadual de Campinas, Brasil, 1997.

[94] Gary, G. H., Handwerk G. E., Petroleum Refining-Technology and Economics. Marcel Dekker (2001), 465.

[95] Berger D., Landau V., Herskowitz V, Z. Boger, Fuel 75 (1996) 7-13

[96] Sapre, A.V., Gates, B.C., 1981. Ind. Eng. Chem. Proc. Dev. 20, 68–73.

[97] Sidpuria K.B., Parikh P.A. Bull. Catal. Soc. India 3 (2004) 68

[98] Nasution A., Jasjfi E. En: Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions. Elsevier Science B.V. (1997) 505-508.

[99] Figueredo A. M. P, Martins Neto I. Hidrogenação catalítica. Publicação, Petrobrás/CENPES/DIVEN, Rio de Janeiro, 1986.

[100] Quann R. J., Jaffe S. B. Chem. Eng. Sci., Vol. 5 I, No. 10, pp. 1615-1635, 1996

[101] Houalla M., Broderick D., Sapre A., Nag N., V. De Beer, B. Gates, H. Kwart, J. Catal. 61 (1980) 523-531.

[102] Xiaoliang M., Sakanishi K., Mochida I., Ind. Eng. Chem. Res., 35 (8) (1996) 2487

[103] Sutikno T., Oil Gas J. (1999) 55-57

[104] Nag N. K., Sapre A. V., Broderick D. H. and Gates B. C. J. Catal. 57/3 (1979) 509-512

[105] Kabe T., Ishihara A., Z. Qing. Appl. Catal. A. 97/1 (1993) L1-L9

[106] Bataille F., Lemberton J., Michaud P., Perot G., Vrinat M., Lemaire M., Schulz E., Breisse M., Kasztelan S., J. Catal. 191 (2000) 409

[107] Cheng J., Ring Z. Fuel 83 (2004) 305–313.

[108] Rana M., Ancheyta J., Rayo P., Maity S. Fuel 86 (2007) 1263–1269

[109] Vrinat M. L. Appl. Catal. 6/2 (1983) 137-158

[110] Kim,K. L., Choi, K.S. Korean J. Chem. Eng. 5/2 (1988) 77-85

[111] Guo Jing, Al-Dahhan Muthanna. Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 2023-2037

[112] Larachi F., Iliuta I., Al-Dahhan M. A., Dudukovic M. P. Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 554-556, 2000

[113] Tsamatsoulis D., Papayannakos N. Chem. Eng. Sci., 53/19 (1998) 3449–3458

[114] Satterfield C. N., Yang S. H. J. Catal. 81 (1983) 335-346.

[115] Vradman L., Landau M.V., Herskowitz M. Catal. Today, 48 (1999) 41-50

[116] Mahoney J. J. Catal. 32/2 (1978) 247-253

[117] Vanrisselberghe V., Froment G. Ind. Eng. Chem.. Res. 35 (1996) 3311-3318.

[118] Kabe T., Akamatsu K., Ishihara A., Otsuki S., Godo M., Zhang Q., Qiang W. Ind. Eng. Chem. Res, 36 (1997) 5146-5152

[119] Sau M., Narasimhan C., Verma R., En: Stud. Surf. Sci. Catal Elsevier Science, (1997) 421-429

[120] Medjell T., Myrstad R., Rosvoll J., Steiner P. En: Studies in surface science and catalysis 133. Elsevier Science B.V. (2001) 189-194

[121] Topsoe H., Clausen B., Massoth F. En: Catalysis, Science and Technology, Vol 11, 1996 358p

[122] Zeuthen P., Knudsen K., Whitehurst D., Catal. Today. 65 (2001) 307.

[123] Katzer J R,Sivasubramanian R. Catal .Rev. Sci. Eng., 20/2 (1979) 155-208

[124] Bhinde M. B. Dissertation, University of Delaware, Newark, 1979

[125] Mathur K., Schrenk M., Kwart H., Katzer J. Report for Office of Fossil energy, Washington DC (1982)

[126] Angelici R. J., Polyhedron 16 (18) (1997) 3073

[127] Ho T. C. Catal. Rev. Sci. Eng. 30 (1988) 117-136

[128] Dahl I., Tangstad E., Mostad H. B. Energy Fuels 10 (1996) 85-90

[129] Kwak C., Lee Jung J., Bae Jun S., Moon S. Appl. Catal. B. 35 (2001) 59–68

[130] Turaga Uday T., Ma Xiaoliang, Song Chunshan. Catal. Today 86 (2003) 265–275

[131] Laredo G.C., Altamirano E., De Los Reyes J.A. Appl. Catal. A. 243 (2003) 207–214

[132] Ho T. C., Nguyen D. J. Catal. 222 (2004) 450–460.

[133] Gioia F., Murena F. J. Hazard. Materials 57 (1998) 177-192.

[134] Schmitter J., Igniatiadis I, Dorbon M., Arpino P., Guiochon G., Toulhout H., Huc A., Fuel 63 (1984) 557.

[135] Dorbon M,. Igniatiadis, J. Schmitter M., Arpino P., Guiochon G., Toulhout H., Huc A., Fuel 63 (1984) 565.

[136] Igniatiadis I., Kuroki M., Arpino P., J. Chromatogr. 366 (1986) 251

[137] Laredo G.C., S. Leyva, R. Alvarez, M.T. Mares, J. Castillo, J.L. Cano, Fuel 81 (2002) 1341.

[138] Corma A., Gonzalez-Alfaro V., Orchilles Y.A. J.Catal. 200 (2001) 34–44.

[139] Siewe C., Ng F. Energy Fuels 12 (1998) 598-606.

[140] Adschiri T., Shibata R., Sato T, Watanabe M., Arai K.. Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 2634-2638

[141] Ng F.T.T., Milad I.K. Appl. Catal. A. 200 (2000) 243–254

[142] Gorra F., Scribano G., Chirstensen P., Andersen K., Corsaro O., Oil Gas J. 23 (1993) 39.

[143] Baldrich C.A., Novoa L.A. CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro, 1/1 (1995) 33-43.

[144] Fafet A., Magné-Drisch J. Revue de L Institut Français du Pétrole. 50/3 (1995) 391-404

[145] Nash R. M., Proc. NPRA Annual Meeting, San Francisco, California, 19-21 March, 1989.

[146] Sarowha S. L., Sharma B. K., Sharma C. D., Bhagat S.D., Energy Fuels 11 (1997) 56-65

[147] Pearson C. D, Gahrfeh S.G., Anal. Chem. 58 (1986) 307

[148] Bansal V, Kapur G., Sarpal A., Kagdiyal V., Jain S., Srivastava S., Bhat, A. Energy Fuels 12 (1998) 1223.

[149] Kapur G.S., Chopra A., Sarpal A.S, Energy Fuels 19 (2005) 1065

[150] Dos Reis, M. C. Caracterização de cargas. Petrobrás-Serec/CEN-SUD, Rio de Janeiro, 1989.

[151] Alvarez M., Orozco K. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2004

[152] Dauzacker E., Silva D., Pinto J., Monteiro J. Bol. Téc. Petrobras, Rio de Janeiro, 45-3 (2002) 330-342

[153] Amorelli A., Amos Y., Halsing C., Kosman J., Jonker R., Wind , Vrieling J., Hydroc. Process 93 (1992) 93.

[154] Ancheyta J., Ángeles M., Macias M., Marroquín G., Morales R., Energy Fuels, 16 (2002) 189.

[155] Bej S.K, Dalai A.K, Adjaye J. Energy Fuels 15 (2001) 377.

[156] Rodríguez M. A., Ancheyta J. Energy Fuels 18 (2004) 789.

[157] Choi K., Korai Y., Mochida I., Ryu J., Min W. Appl. Catal. B. 50 (2004) 9.

[158] Botchwey C., Dalai A., Adjaye J., Energy Fuels 17 (2003) 1372.

[159] Anabtawi J., Alí S., Ind. Eng. Chem. Res., 30 (1991) 2592.

[160] Vradman L., Landau M., Herskowitz M., Fuel 82 (2003) 633.

[161] Da Costa P., Potvin C., Maroli J., Genin B., Mariadassou G., Fuel 83 (2004) 1717.

[162] Marafi A., Al-Bazzaz H., Absi-Halabi M., Stanislaus A., Energy Fuels, 17 (2003) 1191

[163] Ho T., Markley G., Appl. Catal. A., 267 (2004) 245

[164] Yang Y., Liu B., Xi H., Sun X., Zhang T. Fuel 82 (2003) 721-727

[165] Ali F., Khan Z., Ghaloum N. Energy Fuels 18 (2004) 1798-1805

[166] Bansal V., Vatsala S., Kapur G., Basu B., Sarpal S. Energy Fuels 18 (2004) 1505-1511

[167] Yang H., Chen J., Fairbridge C., Briker Y., Zhu Y., Ring Z. Fuel Proc. Technol. 85 (2004) 1415–1429

[168] Gultelkin S., Ali S., Satterfield C. N. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 23 (1984) 179-181

[169] Javier H., Santes V., Cortez M., Zarate R., Diaz L. Catal. Today 107–108 (2005) 559–563

[170] Ma X., Sakanishi K., Mochida I. Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, 218-222

[171] Olguin E., Vrinat M. Appl. Catal. A. 170(1998) 195-206

[172] Hanlon R. T. Energy Fuels 1 (1989) 424-430.

[173] Marchal N., S. Mignard, S. Kasztelan. Catal. Today. 29 (1996) 203-207.

[174] Gates B., Katzer J., Schuit G. Chemistry of catalytic processes. Mc Graw Hill, New York, 1979,

[175] Stephan R., Emig G., Hofmann H. Chem. Eng. Processing 19/6 (1985) 303-315

[176] Papayannakos N., Marangozis J. Chem. Eng. Sci. 39/6 (1984) 1051-1061

[177] Farag H., Sakanishi K. J. Catal. 225 (2004) 531–535

[178] Lo H. S. Ph. D. Dissertation, University of Delaware, Newark, 1981

[179] Nagai M., Kabe T. J. Catal. 81 (1983) 440-448

[180] La Vopa V., Satterfield C. N. J. Catal. 110 (1988) 375-387

[181] Odebunmi E. O., Ollis D. F. J. Catal. 80 (1983) 56-89.

[182] Muegge B., Massoth F. E. Fuel Process Technol. 29 (1991) 19-30.

[183] Sano Y., Choi K, Korai Y, Mochida I. Energy Fuels 18 (2004) 644-651.

[184] Alvarez A., Escobar J., Toledo J. A, Perez V., Cortes M., Perez M., Rivera E. Fuel 2007. Article in press

[185] Shin S., Yang H., Sakanishi K., Mochida I., Grudoski D., Shinn J. Appl. Catal. A. 205 (2001) 101-108.

[186] Nagai M., Sato T., Aiba A. J. Catal. 97/1 (1986) 52-58.

[187] Laredo G.C., De Los Reyes J.A., Cano J.L., Castillo J.J. Appl. Catal. A. 207 (2001) 103-109

[188] Ho Teh C. J. Catal. 219 (2003) 442–451

[189] Rabarihoel-Rakotovao V., Brunet S., Berhaut G., Perot G., Diehl F. Appl. Catal. A. 267 (2004) 17-25

[190] Egorova Marina, Prins Roel. J. Catal. 221 (2004) 11-19

[191] Laredo G., Montesinos A., De los Reyes J. Appl. Catal. A. 265 (2004) 171–183

[192] Satterfield C. N., Modell M., Wilkens J.A. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 19 (1980) 154-160.

[193] Satterfield C. N., Smith C. M., Ingalls M. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 24 (1985) 1000-1004

[194] Ozcan U., Zhang L., Ni S., Moctezuma E. Energy Fuels 8 (1994) 830-838.

[195] Krishnamurti S., Shah Y. T. Chem. Eng. Commun. 16 (1982) 109-117

[196] Laurent E., Delmon B. J. Catal. 146 (1994) 281

[197] Shiraishi Y., Tachibana K., Hirai T., Komasawa I. Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 4919-4924

[198] Chadwick D., Oen A., Siewe C. Catal. Today 29 (1996) 229-233

[199] Takemura, Y.; Itoh, H, K. J. Jpn. Pet. Inst. 24 (1981) 357-362

[200] Mizutani H., Kiriyama K., Kondo K., Idei K., Mochida I. J. Jpn. Pet. Inst. 47/2 (2004) 107-114

[201] Senol O., Viljava T., Krause A. Cat. Today 106 (2005) 186-189

[202] Marafi A., Hauser A., Stanislaus A. Energy Fuels, 20 (2006) 1145-1149.

[203] Janssens J., Xu Y., Witte G., Van Langeveld A., Tiong S., Moulijn J. Fuel 77/12 (1998) 1367-1375

[204] Sidhpuria K., Parikh P., Bull. Catal. Soc. India 3 (2004) 68

[205] Magee J., Mitchel M. Jr. Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology; Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 76, Elsevier, Amsterdam, 1988

[206] Matos, E.M., Guirardello, R. Braz. J. Chem. Eng. 17/2 (2000) 171-179

[207] Chowdhury R., Pedernera E. And Reimert R. AIChE J., 48/1 (2002) 126-135

[208] Bellos G.D., Papayannakos N.G. Cat. Today 79 (2003) 349–355

[209] Cheng Z., Fanga X., Zeng R., Han Bao, Huang Lei, Yuan Wei. Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 5465- 5472

[210] Bhaskar M., Valavarasu G., Saíram B., Balaraman K. S., Balu K. Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, 6654-6669.

[211] Sertic K. Bionda C., Gomzi Z., Sari T. Chem. Eng. J. 106 (2005) 105–110

[212] Mederos F., Rodrıguez M., Ancheyta J., Arce E. Energy Fuels.20 (2006) 936-945

[213] Agarwal A., Brisk M., 1985, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, pp. 207-210

[214] Van Parijs I., Hosten L. H., Froment G. F.. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1986, 25, 437-443

[215] Poling B., Praustnitz J., O'Conell J. The properties of Gases and Liquids. Mc. Graw Hill, 2001

[216] Froment G., Bischoff K. Chemical Reactor Analysis and Design. John Wiley & Sons, 1990

[217] Finlayson B. A.. Nonlinear Analysis in Chemical Engineering, Academic Press. 1982

[218] Villadsen J., Michelsen M. Solution of differential equation models by polynomial approximation. Prentice Hall Inc. 1978.

ANEXOS

ANEXO A1
MATRIZ DE RESULTADOS ANALÍTICOS
PRUEBAS DE HIDROTRATAMIENTO A SEIS FRACCIONES DE UN MVGO

	Gasóleo de Vacío (VGO)						*VGO Hidrotratado a 370°C (VGOH-370)*						*VGO Hidrotratado a 390°C (VGOH-390)*					
Propiedad	*Corte I*	*Corte II*	*Corte III*	*Corte IV*	*Corte V*	*Corte VI*	*Corte I*	*Corte II*	*Corte III*	*Corte IV*	*Corte V*	*Corte VI*	*Corte I*	*Corte II*	*Corte III*	*Corte IV*	*Corte V*	*Corte VI*
Azufre Total (ppm)	5350	5270	5630	6300	6980	8100	150	360	320	370	480	620	200	320	290	150	360	610
Nitrógeno Básico (ppm)	180	200	230	280	340	430	20	40	30	70	100	170	10	20	20	30	40	80
Nitrógeno no-Básico (ppm)	4040	4560	5790	7800	10200	13830	980	960	970	2120	3550	4510	900	920	760	1030	2220	3020
Rango: Puntos de Ebullición (°C)	350-460	365-470	376-480	392-505	413-526	435-550	320-442	330-451	334-458	348-495	370-515	384-540	290-432	300-446	314-460	265-490	272-519	278-546
Arom.UV-Vis (% p)																		
Monoaromáticos	3.87	3.79	3.67	3.6	3.57	3.78	5.25	4.71	4.8	4.55	4.32	4.66	4.89	4.82	4.73	4.75	4.57	4.99
Diaromáticos	2.74	2.61	2.53	2.41	2.37	2.47	1.22	1.09	1.11	1.17	1.2	1.36	1.32	1.32	1.32	1.43	1.46	1.66
Triaromáticos	2.92	2.83	2.84	2.89	3.01	3.33	0.92	0.8	0.82	1.08	1.19	1.45	0.94	1	1.09	1.33	1.49	1.74
Poliaromáticos	1.08	1.13	1.35	1.52	1.75	2.59	0.47	0.21	0.19	0.26	0.43	0.61	0.38	0.18	0.3	0.36	0.49	1.24

ANEXO A2
MATRIZ DE RESULTADOS ANALÍTICOS vacío
PRUEBAS DE HIDROTRATAMIENTO A SEIS FRACCIONES DE UN MVGO

	VGO Y VGOH Corte IV					*VGO y VGOH Corte VI*		
Propiedad	*VGO*	*VGOH-350 °C*	*VGOH-370 °C*	*VGOH-390 °C*	*RVGOH 370-350 °C*	*VGOH-350 °C*	*VGOH-390 °C*	*RVGOH VI 390-350 °C*
Azufre Total (ppm)	6300	760	370	150	130	8100	610	<150
Nitrógeno Básico (ppm)	280	140	70	30	30	430	80	60
Nitrógeno no-Básico (ppm)	7800	3830	2120	1030	970	13830	3020	2050
Rango: Puntos de Ebullición (°C)	392-505	365-496	348-495	265-490	330-495	435-550	278-546	200-570
Arom.UV-Vis (% p)								
Monoaromáticos	3.6	4.86	4.55	4.75	4.43	3.78	4.99	4.98
Diaromáticos	2.41	1.14	1.17	1.43	0.78	2.47	1.66	0.83
Triaromáticos	2.89	1.09	1.08	1.33	0.61	3.33	1.74	0.83
Poliaromáticos	1.52	0.3	0.26	0.36	0.14	2.59	1.24	0.28

ANEXO A3

MATRIZ DE RESULTADOS ANALÍTICOS

PRUEBAS DE HIDROTRATAMIENTO DE VGOH MATRIZ + COMPUESTOS PUROS

	Mezclas VGOH Matriz + Compuestos Puros (%)																			
Compuesto	**A**		**B**		**C**		**D**		**E**		**F**		**G**		**H**		**I**		**J**	
DBT			***2.0%***		***2.0%***		***2.0%***				***2.0%***						***2.0%***		***2.0%***	
ACR					***0.5%***						***0.5%***									
CBZ							***0.5%***		***2.0%***		***2.0%***		***0.3%***							
ANT													***1.0%***		***5.0%***				***0.5%***	
AGUA																	***5.0%***			
	Carga	*RHDT 350*	*Carga*	*Pto. 350C*	*Carga*	*Pto. 350C*	*Carga*	*Pto. 350C*	*Carga*	*Pto. 350C*	*Carga*	*Pto. 350C*	*Carga*	*Pto. 350C*	*Carga*	*Pto. 350C*	*Carga*	*Pto. 350C*	*Carga*	*Pto. 350C*
Azufre Total (ppm)	530	170	4198	360	3880	360	3820	290	560	180	3700	260	590	<150	630	150	3420	150	3970	<100
Nitrógeno Básico (ppm)	267	153	232	183	587	212	523	<100	1308	291	1700	156	441	<100	249	111	279	<100	1423	<100
Nitrógeno no-Básico (ppm)	75	50	70	40	460	50	120	30	130	50	460	40	90	40	230	60	120	70	90	40
Aromáticos por UV-Vis (% p)																				
Monoaromáticos	4.72	4.46	7.01	4.96	13.70	15.50	4.62	4.72		9.05		9.55	4.38	4.80		5.12		4.89	5.33	5.40
Diaromáticos	1.22	0.76	3.24	0.79	0.66	2.68	2.13	0.83		1.74		1.69	1.14	0.91		0.98		0.87	2.46	0.93
Triaromáticos	1.10	0.55	2.01	0.80	1.57	2.67	1.24	0.77		1.25		1.34	3.77	0.68		0.68		0.84	3.63	0.86
Poliaromáticos	0.34	0.19	1.90	0.15	1.00	0.85	0.57	0.19		1.70		1.19	1.54	0.42		1.01		0.27	6.90	0.34

ANEXO A4-a
MATRIZ DE RESULTADOS ANALÍTICOS
PRUEBAS DE HIDROTRATAMIENTO DE BASE PARAFINICA + COMPUESTOS PUROS

	Mezclas BP + Compuestos Puros (%)																						
Compuesto	**A**	**B**		**L**		**M**		**N**				**C**				**D**				**E**			
DBT		***1.5%***										***1.5%***				***1.5%***				***1.5%***			
ACR				***0.3%***				***0.3%***				***0.3%***								***0.3%***			
CBZ						***0.3%***		***0.3%***								***0.3%***				***0.3%***			
	Carga	*Cga*	*Pto. 350C*	*Cga*	*Pto. 350C*	*Cga*	*Pto. 350C*	*Cga*	*Pto. 330C*	*Pto. 350C*	*Pto. 370C*	*Cga*	*Pto. 330C*	*Pto. 350C*	*Pto. 370C*	*Cga*	*Pto. 330C*	*Pto. 350C*	*Pto. 370C*	*Pto. 330C*	*Pto. 350C*	*Pto. 370C*
Azufre Total (ppm)	<150	2460	<150		-	<150	<150	<150	<150	<150	<150	2650	190	<150	<150	-	440	160	180	160	210	150
Nitrógeno Básico (ppm)	<100				113	<100	<100	445	<100	<100	<100	226	<100	<100	<100	172	<100	<100	<100	<100	<100	<100
Nitrógeno no-Básico (ppm)	20				<10	20	20	250	20	10	<10	160	30	20	10	-	20	20	30	40	20	<10
Aromáticos por UV-Vis (% p)																							
Monoaromáticos	1.20	1.30	1.13	1.13		1.21	0.91	1.15		0.99		1.32		1.22		1.28		1.3			1.25		
Diaromáticos	0.03	0.70	0.13	0.01		0.10	0.05	0.05		0.05		0.70		0.61		0.64		0.64			0.07		
Triaromáticos	0.04	0.20	0.10	0.97		0.05	0.03	0.53		0.02		1.32		1.18		0.33		0.32			0.13		
Poliaromáticos	0.01	0.20	0.01	0.08		0.04	0.00	0.17		0.13		0.67		0.27		0.23		0.18			0.13		

ANEXO A4-b
MATRIZ DE RESULTADOS ANALÍTICOS
PRUEBAS DE HIDROTRATAMIENTO DE BASE PARAFINICA + COMPUESTOS PUROS (continuación)

	Mezclas BP + Compuestos Puros (%)																		
Compuesto/Carga	**F**				**G**		**H**		**I**		**J**		**K**			**P**			
DBT	***1.5%***				***1.5%***		***1.5%***		***1.5%***		***1.0%***		***1.0%***			***1.5%***			
ACR	***0.3%***				***0.3%***											***0.3%***			
CBZ	***0.3%***				***0.3%***								***0.3%***						
ANT	***0.3%***				***0.3%***		***0.3%***				***1.0%***		***1.0%***		***2.0%***				
NAF																			
TET					***0.3%***														
AGUA									***5.0%***										
MEZCLA AROMATICOS																***10.0%***			
	Carga	*Pto. 330C*	*Pto. 350C*	*Pto. 370C*	*Carga*	*Pto. 350C*	*Carga*	*Pto. 350C*	*Carga*	*Pto. 350C*	*Carga*	*Pto. 350C*	*Carga*	*Pto. 350C*	*Pto. 350C*	*Carga*	*Pto. 330C*	*Pto. 350C*	*Pto. 370C*
Azufre Total (ppm)	2320	<150	<150	<150	2460	<150	2420	<150	1090	<150	1470	<150	1610	<150		2910	410	<150	<150
Nitrógeno Total (ppm)	441	<100	232	<100	268	<100							<100	<100		5055	279	<100	<100
Nitrógeno Básico (ppm)	220	30	20			40										250	110	30	40
Arom.UV-Vis (% p)																			
Monoaromáticos	1.65	1.55	1.33	1.26	1.24	1.26	1.16	1.16	1.46	1.27	1.17	1.16	0.93	1.21	1.59		6.82	8.31	7.80
Diaromáticos	0.73	0.11	0.07	0.12	0.62	0.07	0.59	0.08	0.78	0.14	0.36	0.07	0.32	0.07	0.14		1.01	1.1	1.21
Triaromáticos	1.98	0.23	0.14	0.09	1.75	0.11	1.39	0.10	0.40	0.12	1.13	0.06	2.74	0.07	0.05		1.63	1.42	1.29
Poliaromáticos	0.33	0.02	0.05	0.00	0.20	0.00	0.24	0.01	0.33	0.01	0.22	0.00	0.23	0.00	0.03		2.04	0.25	0.16

ANEXO A5-a

MATRIZ DE RESULTADOS ANALÍTICOS

PRUEBAS DE HIDROTRATAMIENTO DE GASOLEO DE VACIO LIVIANO + COMPUESTOS PUROS

	Mezclas LVGO + Compuestos Puros (%)											
Compuesto/Carga	**A**		**B**		**G**		**H**		**I**		**J**	
DBT			***1.0%***		***1.0%***		***1.0%***					
ACR												
TET			***5.0%***						***5.0%***		***5.0%***	
NAF					***5.0%***							
ANT												
PIR							***5.0%***					
AGUA											***3.0%***	
	Carga	*Pto. 330C*	*Carga*	*Pto. 330C*	*Carga*	*Pto. 330C*	*Carga*	*Pto. 330C*	*Carga*	*Pto. 330C*	*Carga*	*Pto. 330C*
Azufre Total (ppm)	170	170	3220	<100	3260	500	3410	<100				
Nitrógeno Total (ppm)	148	<100			180	<100						
Nitrógeno Básico (ppm)	610				80							
Aromáticos por UV-Vis (% p)												
Monoaromáticos	3.85	6.69	6.26	8.64	3.67	8.81	4.97	7.24	7.09	9.34	6.27	9.04
Diaromáticos	4.88	0.75	4.98	0.76	10.62	0.72	5.58	2.02	5.19	1.02	4.56	0.96
Triaromáticos	3.65	0.61	3.78	0.95	3.73	0.90	2.75	1.42	4.03	1.10	3.52	0.99
Poliaromáticos	0.69	0.25	1.91	0.45	0.59	0.00	9.47	2.22	4.43	3.57	3.00	2.31

ANEXO A5-b

MATRIZ DE RESULTADOS ANALÍTICOS

PRUEBAS DE HIDROTRATAMIENTO DE GASOLEO DE VACIO LIVIANO + COMPUESTOS PUROS (cont)

	Mezclas LVGO + Compuestos Puros (%)											
Compuesto/Carga	**K**		**L**		**M**		**N**		**O**		**P**	
DBT												
ACR									***0.5%***		***0.5%***	
NAF	***5.0%***		***5.0%***									
PIR					***5.0%***		***5.0%***					
AGUA			***3.0%***				***3.0%***				***3.0%***	
	Carga	*Pto. 330C*	*Carga*	*Pto. 330C*	*Carga*	*Pto. 330C*	*Carga*	*Pto. 330C*	*Carga*	*Pto. 330C*	*Carga*	*Pto. 330C*
Azufre Total (ppm)												
Nitrógeno Total (ppm)									560	177	877	110
Nitrógeno Básico (ppm)									440	120	730	140
Arom.UV-Vis (% p)												
Monoaromáticos	3.89	8.55	4.03	8.70	5.35	7.08	5.02	7.99	4.25	6.70	3.76	6.82
Diaromáticos	9.65	0.91	10.49	0.81	5.63	2.05	5.20	2.43	5.16	0.82	4.66	1.03
Triaromáticos	3.67	1.01	3.78	0.84	3.13	1.47	2.88	1.68	4.95	1.13	4.54	1.08
Poliaromáticos	1.72	1.96	4.42	1.03	11.63	4.51	11.29	6.45	4.21	0.30	3.92	0.33

ANEXO A5-c

MATRIZ DE RESULTADOS ANALÍTICOS

PRUEBAS DE HIDROTRATAMIENTO DE GASOLEO DE VACIO LIVIANO + COMPUESTOS PUROS (cont)

	HIDROTRATAMIENTO LVGO + AROMATICOS										
Compuesto/Carga	LVGO+25 TET-CARGA	LVGO+ 25TET-PTO 330	LVGO+ 25TET-PTO 350	LVGO+25 TET-PTO 370	LVGO+25 NAF-CARGA	LVGO+25 NAF-PTO 330	LVGO+ 25NAF-PTO 350	LVGO+ 25NAF-PTO 370	LVGO+ 10 PIR-CARGA	LVGO+ 10 PIR-PTO 350	LVGO+10 PIR-PTO 370
Aromáticos por UV-Vis (% p)											
Monoaromáticos	15.71	16.34	14.78	13.42	1.94	15.81	14.85	13.41	4.45	7.02	6.39
Diaromáticos	3.24	0.24	0.43	0.59	17.17	0.64	0.33	0.76	5.14	3.42	3.3
Triaromáticos	2.85	0.83	0.68	0.7	4.32	0.87	0.63	0.81	2.62	1.39	1.88
Tetraaromáticos	0.35	0.29	0.15	-	0.08	0.2	-	0.09	5.05	2.52	3.84
Pentaaromáticos	0.27	0.28	0.13	-	-	0.19	0.04	0.11	1.48	0.45	0.66
Hexaaromáticos	0.04	0.13	0.04	-	-	0.09	-	0.03	0.09	0.01	-
Hepta+aromáticos	0.59	1.4	0.41	-	-	0.85	-	0.56	0.94	0.17	0.28

ANEXO A5-d

MATRIZ DE RESULTADOS ANALÍTICOS

PRUEBAS DE HIDROTRATAMIENTO DE GASOLEO DE VACIO LIVIANO + COMPUESTOS PUROS (cont)

	HIDROTRATAMIENTO LVGO + AROMATICOS										
Compuesto/Carga	LVGO+3 DBT-CARGA	LVGO+ 3DBT-PTO 330	LVGO+3 DBT+25 NAF-CARGA	LVGO+3D BT+25 NAF-PTO 330	LVGO+3 DBT+25 TET-CARGA	LVGO+3 DBT+25 TET-PTO 330	VGO SCR-CARGA	VGO SCR-PTO 350	VGO SCR+ 10ANT-CARGA	VGO SCR+ 10ANT-PTO 350	VGO SCR+ 10ANT-PTO 370
Azufre Total (ppm)	1.06	0.14	1.05	0.19	0.95	0.19	0.56	0.23	0.45	0.27	0.17
Nitrógeno Básico (ppm)	80	30	60	30	60	20	500	270	510	200	230
Nitrógeno Total (ppm)	<100	<100	131.7	<100	134.9	61.6	981.6	840.5	809.4	399.4	631.3
Aromáticos por UV-Vis (% p)											
Monoaromáticos	4.09	7.88	2.03	16.38	16.32	17.16	4.28	6.07	2.49	6.83	6.52
Diaromáticos	5.89	0.95	19.68	0.49	4.05	0.19	3.35	1.64	2.24	1.78	2.04
Triaromáticos	4.4	1.44	3.41	1.54	3.62	1.4	3.11	1.51	16.92	1.11	1.31
Tetraaromáticos	0.99	0.06	1.04	0.12	0.79	0.06	1.19	0.38	1.18	0.54	0.46
Pentaaromáticos	0.17	0.11	0.15	0.08	0.39	0.05	0.12	0.2	0.62	0.26	0.1
Hexaaromáticos	0.05	0.04	0.01	0.02	0.07	nd	0.08	0.06	0.61	0.04	0.02
Hepta+aromáticos	0.01	0.96	0.05	0.14	0.44	0.12		0.25	0.25	0.3	0.02

ANEXO A6-a

MATRIZ DE RESULTADOS ANALÍTICOS

PRUEBAS DE HIDROTRATAMIENTO DE DMO.

	EMULSIONES DMO-AGUA						
Compuesto/Carga	**DMO - CARGA**	**DMOH - PTO 330**	**DMOH - PTO 350**	**DMOH - PTO 370**	**DMOH - PTO 375**	**DMOH - PTO 390**	**DMOH - PTO 395**
Azufre Total (ppm)	1.23	0.53	0.32	0.17	0.15	0.07	0.09
Nitrógeno Básico (ppm)	840	900	800	600	560	350	400
Nitrógeno Total (ppm)	2760	2464	2211	1970	1711	1359	1439
% C	86.43	87.01	87.27	87.45	87.26	87.16	87.19
% H	12.21	12.38	12.4	12.51	12.5	12.65	12.6
Con-Carbon (%p)	4.03	2.65	2.24	1.78	1.92	1.18	1.21
Níquel (ppm)	9.69	1.52	1.07	0.77	0.03	0.51	2.28
Vanadio (ppm)	12.44	2.14	1.32	0.98	0.06	0.6	1.9
SimDis (% Recuperado)	84.4	84.8	88.3	84.8	87.2	88.9	91.4
Arom.UV-Vis (% p)							
Monoaromáticos	4.82	5.82	6.27	6.45	6.47	6.61	6.31
Diaromáticos	3.79	2.88	2.43	2.32	2.42	2.53	2.49
Triaromáticos	4.01	2.97	2.6	2.44	2.36	2.52	2.48
Tetraaromáticos	2.78	2.05	1.72	1.5	1.44	1.38	1.43
Pentaaromáticos	1.12	0.74	0.59	0.57	0.57	0.73	0.48
Hexaaromáticos	0.45	0.27	0.22	0.19	0.2	0.26	0.18
Hepta+aromáticos	0.73	0.4	0.27	0.36	0.37	0.9	0.21

ANEXO A6-b

MATRIZ DE RESULTADOS ANALÍTICOS

PRUEBAS DE HIDROTRATAMIENTO DE EMULSIONES DMO-AGUA.

	EMULSIONES DMO-AGUA							
Compuesto/Carga	**DMO+2.5 AG-CARGA**	**DMO+2.5 AG-PTO 350**	**DMO+2.5 AG-PTO 370**	**DMO+2.5 AG-PTO 390**	**DMO+5.0 AG-CARGA**	**DMO+5.0 AG-PTO 350**	**DMO+5.0 AG-PTO 370**	**DMO+5.0 AG-PTO 390**
Agua (ppm)	1900	700	3510	270	0	9220	7320	3690
Azufre Total (ppm)	1.38	0.31	0.19	0.09	1.26	0.39	0.2	0.09
Nitrógeno Básico (ppm)	940	790	680	450	900	790	690	450
Nitrógeno Total (ppm)	2750	2211	1933	1551	2672	2267	2009	1630
% C	84.41	86.99	87.15	87.03	82.52	86.89	86.97	86.77
% H	12.04	12.47	12.65	12.68	12.01	12.36	12.41	12.61
Con-Carbon (%p)	3.94	2.28	1.68	1.28	3.98	0.48	0.72	1.04
Níquel (ppm)	9.09	2.74	1.65	0.63	8.86	2.15	0.88	0.61
Vanadio (ppm)	12.67	2.99	1.96	0.97	12.69	2.92	1.52	1.26
SimDis (% Recuperado)	81.7	87.8	87	90.6	79	97.4	97	97
Arom.UV-Vis (% p)								
Monoaromáticos	4.69	6.32	6.51	6.5	4.47	6.07	6.35	6.52
Diaromáticos	3.7	2.51	2.39	2.46	3.52	2.68	2.4	2.49
Triaromáticos	3.88	2.67	2.46	2.44	3.73	2.72	2.46	2.48
Tetraaromáticos	2.68	1.69	1.49	1.24	2.59	1.87	1.58	1.44
Pentaaromáticos	1.06	0.7	0.86	0.6	1.03	0.68	0.63	0.5
Hexaaromáticos	0.41	0.24	0.3	0.17	0.4	0.25	0.24	0.19
Hepta+aromáticos	0.69	0.53	1.36	0.66	0.65	0.37	0.42	0.23

ANEXO A6-c

MATRIZ DE RESULTADOS ANALÍTICOS

PRUEBAS DE HIDROTRATAMIENTO DE EMULSIONES DMO-AGUA.(cont)

	EMULSIONES DMO-AGUA							
Compuesto/Carga	**DMO+7.5 AG-CARGA**	**DMO+7.5 AG-PTO 350**	**DMO+7.5 AG-PTO 370**	**DMO+7.5 AG-PTO 390**	**DMO+10 AG-CARGA**	**DMO+10 AG-PTO 350**	**DMO+10 AG-PTO 370**	**DMO+10 AG-PTO 390**
Agua (ppm)	0	17500	11300	8760	0	400	0	0
Azufre Total (ppm)	1.24	0.29	0.18	0.1	1.16	0.31	0.18	0.16
Nitrógeno Básico (ppm)	900	830	630	460	800	880	750	530
Nitrógeno Total (ppm)	2622	2330	1927	1677	2552	2205	2174	2155
% C	80.94	86.89	86.47	86.68	78.46	80.46	82.14	78.47
% H	11.94	12.45	12.35	12.43	11.81	12.21	12.26	12.22
Con-Carbon (%p)	2.39	2.3	1.32	0.21	3.64	0.34	0.23	0.23
Níquel (ppm)	8.67	4.1	1.2	0.7		1.4	0.84	0.6
Vanadio (ppm)	10.99	4.89	2.16	1.49		1.96	1.35	0.73
SimDis (% Recuperado)	91.1	96	96.1	94.2	89.8	95.8	94.7	95.9
Arom.UV-Vis (% p)								
Monoaromáticos	4.41	6.25	6.31	6.38	4.33	6	5.89	6.17
Diaromáticos	3.48	2.5	2.3	2.49	3.42	2.31	2.14	2.46
Triaromáticos	3.69	2.67	2.42	2.43	3.64	2.46	2.14	2.41
Tetraaromáticos	2.53	1.76	1.5	1.39	2.52	1.5	1.27	1.36
Pentaaromáticos	1.04	0.62	0.52	0.53	1.01	0.7	0.67	0.49
Hexaaromáticos	0.41	0.23	0.19	0.2	0.4	0.21	0.21	0.18
Hepta+aromáticos	0.71	0.31	0.25	0.31	0.65	0.68	0.87	0.25