

**ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE LA CARGA Y LAS
CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DEL
PRODUCTO EN EL HDT DE DIESEL**

Autor:

Ing. HERNANDO BOTTÍA RAMÍREZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICO -QUÍMICA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

**ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE LA CARGA Y LAS
CONDICIONES DE OPERACIÓN SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DEL
PRODUCTO EN EL HDT DE DIESEL**

Trabajo de Maestría desarrollado en el marco del convenio de cooperación
tecnológica UIS-ICP

Para optar el título de magíster en Ingeniería Química

Autor:

Ing. HERNANDO BOTTÍA RAMÍREZ

Directores

Profesora Sonia Azucena Giraldo

Escuela de Ing. Química UIS

Doctor Manuel Núñez

ICP - ECOPETROL

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICO -QUÍMICA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

AGRADECIMIENTOS

A Dios todopoderoso quien me ha dado la vida y todo lo que en ella he logrado y a mis padres por estar siempre a mi lado.

A quienes confiaron en mí y me dieron su apoyo, en especial al Ingeniero Jesús Carrillo por brindarme la posibilidad de trabajar en este tema y a la Ingeniera Laura Prada por su valiosa colaboración en el desarrollo de este trabajo.

A mi gran amigo, por marcar el norte de mi vida, por abrir las puertas, por brindarme tantas oportunidades, por enseñarme una forma de interpretar la vida y mostrarme el camino. Que mi Dios te llene de bendiciones Anibal.

DEDICATORIA

Esté momento tan especial de mi vida te lo quiero dedicar por haberme brindado ese lugar tan hermoso y calido de tu corazón, en el cual he encontrado un motivo más para sentir lo maravillosa que es la vida. Te lo dedico además, por que es tuyo, porque crees en mí y lo haces posible, porque me has permitido comprender que en esté mundo a pesar de todo, es posible encontrar una luz que te guíe a ese lugar especial, en el cual logras hallar la paz necesaria para contemplar la majestuosa obra llena de amor del Creador.

Tú eres mi luz Marxela.

INDICE

	Pág.
INTRODUCCIÓN	12
1. MARCO TEÓRICO	14
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	29
2.1 Selección de las muestras a hidrotatar.	31
2.2 Caracterización fisicoquímica de las muestras seleccionadas.	33
2.3 Hidrotratamiento de los cortes seleccionados.	34
2.3.1 Descripción de la planta piloto de hidrotatamiento	34
2.3.2 Activación del catalizador	35
2.3.3 Hidrotratamiento a condiciones de operación constante	36
2.3.4 Hidrotratamiento variando las condiciones de operación	36
2.4 Relación entre las propiedades fisicoquímicas de la carga, las condiciones de operación y la conversión de azufre	37
2.5 Validación del modelo determinado.	39
3. RESULTADOS	40
3.1 Caracterización fisicoquímica de las cargas a hidrotatar.	40
3.2 Influencia de la composición de la carga sobre la conversión de azufre alcanzada durante el HDT a condiciones de operación constante.	42
3.2.1 Influencia de los contenidos de azufre sobre la Cs	42
3.2.2 Influencia de los contenidos de Nitrógeno sobre la Cs	43
3.2.3 Influencia de los contenidos de Aromáticos sobre la Cs	44
3.2.4 Influencia de la gravedad API, Ic y # Br sobre la Cs	44
3.3 Influencia de las condiciones de operación sobre la conversión de azufre alcanzada durante el HDT manteniendo constante la composición de la carga.	46
3.3.1 Influencia de la temperatura de reacción sobre la Cs	46

3.3.2 Influencia de la presión de reacción sobre la Cs	47
3.3.3 Influencia de la velocidad espacial sobre la Cs	47
3.4 Relación entre las propiedades fisicoquímicas de la carga, las condiciones de operación y la conversión de azufre.	48
3.5 Validación del modelo determinado	49
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	51
5. CONCLUSIONES	55
6. BIBLIOGRAFÍA	56

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Cortes tipo diesel obtenidos de diferentes esquemas de refinación, seleccionados para ser hidrotratados.	32
Tabla.2 HDT del diesel seleccionado variando las condiciones de operación	37
Tabla 3. Cortes tipo diesel seleccionados para la validación del modelo.	39
Tabla 4.A. Análisis fisicoquímico de las cargas a hidrotratar.	40
Tabla 4.B. Análisis fisicoquímico de las cargas a hidrotratar.	41
Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas de las cargas usadas para validar el modelo.	50

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura.1 Posibles aplicaciones del hidrotratamiento en una refinería.	16
Figura. 2 Compuestos con azufre presentes en el petróleo.	17
Figura. 3 Compuestos con nitrógeno presentes en el petróleo.	18
Figura. 4 Reactividad de los diferentes compuestos órgano-azufrados en HDS vs el número de anillos aromáticos y la posición de las sustituciones alquílicas en los anillos [31].	21
Figura.5 Esquema de reacción de HDS del DBT propuesto por Houalla et al. [33]	23
Figura. 6. Diagrama de bloques del desarrollo experimental.	31
Figura. 7. Esquema general de la planta piloto de HDT.	35
Figura.8 Efecto del tratamiento térmico sobre la calidad del corte diesel.	42
Figura.9 Influencia del contenido de St en la carga sobre la Cs	42
Figura.10 Influencia del contenido de S316+ en la carga sobre la Cs.	43
Figura.11 Influencia del contenido de Nt en la carga sobre la Cs.	43
Figura.12 Influencia del contenido de Nb en la carga sobre la Cs	44
Figura.13 Influencia del contenido de Art en la carga sobre la Cs	44
Figura 14 Influencia de la gravedad API de la carga sobre la Cs	45
Figura.15 Influencia del Ic de la carga sobre la Cs.	45
Figura.16 Influencia del # Br en la carga sobre la Cs	46
Figura.17 Influencia de la temperatura de reacción sobre la Cs	46
Figura.18 Influencia de la presión de reacción sobre la Cs	47
Figura.19 Influencia del tiempo de reacción sobre la Cs	48
Figura.20 Relación entre la Cs experimental y la Cs calculada	49
Figura. 21 Relación entre el Ic y el contenido de Art	54

RESUMEN

TITULO: Análisis de la influencia de la composición de la carga y de las condiciones de operación sobre las características del producto en el HDT de diesel.*

AUTOR: HERNANDO BOTTIA RAMIREZ. **

PALABRAS CLAVES: Hidrotratamiento, Hidrodesulfurización, Diesel.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo se estudió a nivel de planta piloto el hidrotratamiento a condiciones reales de operación de diferentes cargas reales tipo diesel obtenidas bajo diversos esquemas de refinación.

Las cargas estudiadas fueron obtenidas de las unidades industriales de la refinación de Barrancabermeja y otras fueron obtenidas a nivel de planta piloto en el instituto Colombiano del Petróleo. Con ayuda de una caracterización fisicoquímica fácil de realizar se logró obtener una medida aproximada del tipo y concentración de las moléculas presentes en las cargas, con lo cual se logró determinar una relación matemática entre la conversión alcanzada durante el hidrotratamiento a nivel de planta piloto, las condiciones de operación y la composición de la carga.

La relación matemática encontrada permitió encontrar los efectos de inhibición que ejercen ciertos tipos de moléculas con azufre y nitrógeno en su estructura. Lo anterior permitió analizar que los cortes diesel con bajo contenido de moléculas azufradas refractarias a la hidrodesulfurización y bajos contenidos de moléculas nitrogenadas básicas, como los cortes diesel obtenidos bajo los esquemas de viscorreducción y coquizado retardado, presentan a las condiciones industriales de operación mayor eficiencia en el proceso de hidrotratamiento, que aquellas con altos contenidos de nitrógeno básico y azufre refractario, logrando así altas conversiones y produciendo diesel de mejor calidad.

* Proyecto de grado.

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Sonia A. Giraldo. Manuel Núñez.

ABSTRAC

TITLE: ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF THE LOAD AND DE CONDITIONS OF OPERATION ABOUT CHARACTERISTICS OF THE PRODUCT IN HDT OF DIESEL AT PILOT PLANT*

AUTOR: HERNANDO BOTTIA RAMIREZ. **

KEY WORDS: Hydrotreatment, Hydrodisulphuric, Diesel.

DESCRIPCIÓN:

This following work studied at level of pilot plant hydrotreatment on real conditions of operation of different real loads type diesel obtained under various refining schemes. Studied loads were obtained from industrial units of the refining of Barrancabermeja and others one were obtained at level of pilot plant at the Colombian Institute of the Oil. With aid of physicochemical characteristitation easy to make it could obtain an approximated meassure of type and concentration the present molecules in the loads, and thus it could define a math relation between reached conversión during hydrotreatment at level of pilot plant, operation conditions and load composition. Found math relation allowed to find inhibition effects exercising certain types of molecules with sulphur and nitrogen in its structure. Previous allowed to analize that the cuts diesel with little content of sulphured refractory molecules and little contents of nitrogen basic molecules, as the diesel cuts obtained under schemes of viscoreduction and coquisado retarded, they present to industrial conditions of operation of greater efficiency in hydrotreatment process, than those with high content of basic nitrogen and refractory sulphur, achieving this way high conversions and producing better quality diesel.

* Work of Degree

** HHH Faculty of Physicochemical Engineering. Chemical Engineering.
Directors: Sonia A. Giraldo. Manuel Núñez.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la preocupación por el cuidado del medio ambiente ha generado el interés de disminuir las emisiones de contaminantes a la atmósfera.

Teniendo en cuenta que el uso de combustible fósil es una de las principales fuentes de contaminación atmosférica, los gobiernos a nivel mundial han emitido leyes que controlan la calidad de dichos combustibles en cuanto al contenido de heteroátomos. Para cumplir con estas leyes la industria de la refinación se ha visto en la necesidad de plantear nuevos esquemas de refinación que le permitan producir combustibles más limpios. Por otra parte, las reservas de crudos livianos a nivel mundial han disminuido considerablemente, obligando a las refinerías a procesar crudos cada vez más pesados, los cuales presentan mayor contenido de contaminantes. Teniendo en cuenta lo anterior, los nuevos esquemas de refinación, enfrentan el problema de optimizar la producción de destilados medios a partir de crudos pesados y al mismo tiempo mejorar su calidad.

Para contribuir en la búsqueda de la solución del problema planteado anteriormente y teniendo en cuenta que el hidrotratamiento es uno de los principales procesos industriales que permiten obtener combustibles de alta calidad, se evaluó y analizó el comportamiento durante el hidrotratamiento de diferentes cortes diesel obtenidos bajo diversos esquemas de refinación que buscan optimizar la producción de diesel. En este trabajo se logró determinar una relación matemática entre la conversión alcanzada durante el hidrotratamiento a nivel de planta piloto de cortes diesel obtenidos bajo diversos esquemas de refinación, las condiciones de operación y las propiedades fisicoquímicas de la carga.

La relación matemática encontrada permite analizar que los cortes diesel con bajo contenido de moléculas azufradas refractarias a la hidrodeshulfurización y bajos contenidos de moléculas nitrogenadas básicas, como los cortes diesel obtenidos bajo los esquemas de viscorreducción y coquizado retardado, presentan a las condiciones industriales de operación, mayor eficiencia en el proceso de hidrotratamiento que aquellas con altos contenidos de nitrógeno básico y azufre refractario, logrando altas conversiones y produciendo diesel de mejor calidad.

1. MARCO TEÓRICO

El uso de combustibles fósiles es una de las principales fuentes de contaminación atmosférica, principalmente en los centros urbanos. Por tal motivo, los gobiernos han renovado las legislaciones referentes al contenido de azufre y otros componentes en los combustibles.

En Estados Unidos la reducción en los niveles permitidos de azufre en la gasolina y el diesel va desde 300-500 ppm hasta menos de 30 ppm en este año y 10 ppm en 2009 [1], a su vez en Europa, las legislaciones exigen que a partir del 2008, estas concentraciones estén por debajo de 10 ppm [2].

Colombia ha mostrado su interés por la conservación del planeta y ha sido parte de diversos tratados internacionales [3], en busca de prevenir la contaminación global.

De acuerdo con los compromisos adquiridos en dichos tratados, el gobierno nacional ha emitido leyes que exigen que a partir del 31 de diciembre de 2010 el contenido de azufre en los combustibles sea menor a 500 ppm [4] y a su vez, ha destinado recursos para mejorar los esquemas de hidropurificación en sus refinerías [5-7].

En los últimos años, el aumento en la producción de crudos pesados y la alta demanda de combustibles, ha promovido la búsqueda de procesos que permitan transformar los cortes más pesados en destilados medios, eliminando así el porcentaje de residuos pesados.

Los procesos más importantes en este sentido son la destilación al vacío, el rompimiento catalítico fluidizado (FCC), el hidrocraqueo, la viscorreducción y el coquizado retardado. En la Fig. 1 se puede apreciar el esquema de una refinería bajo un esquema estricto de hidropurificación.

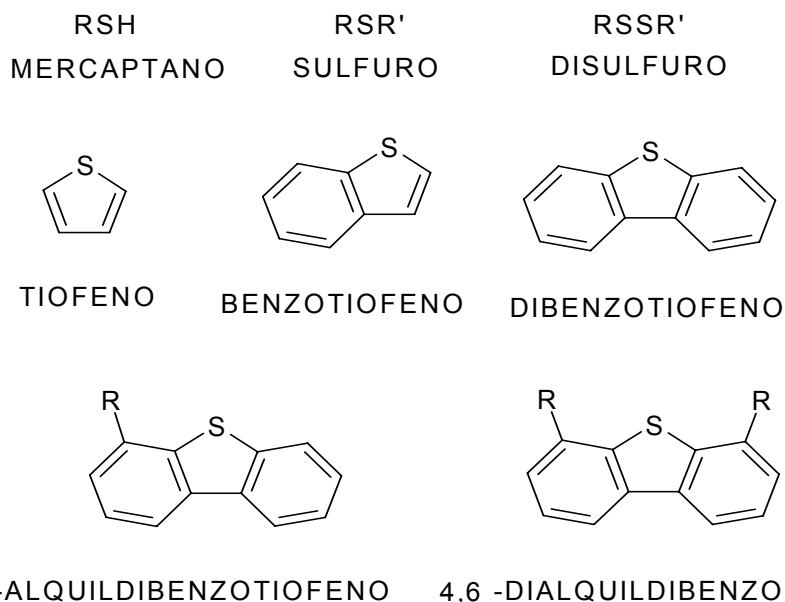
En el caso de la producción de diesel, se han estudiado esquemas de producción que incluyen el uso no sólo de destilados medios, sino además de otras corrientes de procesos provenientes de fracciones más pesadas [8- 12].

Los diferentes cortes obtenidos en la destilación primaria, así, como los diferentes productos de las unidades de procesos que buscan aumentar el porcentaje de destilados medios obtenidos en una refinería, presentan diferentes estructuras y contenidos de compuestos azufrados; estos contenidos generalmente aumentan con el punto final de ebullición de cada corte.

En una corriente típica de refinería, existe una gran cantidad de compuestos órgano-azufrados (ver Fig. 2), éstos pueden dividirse en dos familias principales: los órgano-azufrados alifáticos que se encuentran en los cortes livianos, como los mercaptanos, sulfuros y disulfuros, y los compuestos que contienen anillos tiofénicos que se encuentran en los cortes más pesados (naftas pesadas, diesel, aceite liviano de ciclo, etc), tales como los tiofenos, dibenzotiofenos y sus derivados con sustituyentes alquílicos [13]. A su vez los compuestos con nitrógeno también puede ser dividido en dos grupos, los heterocíclicos y los no heterocíclicos, algunos ejemplos de ellos se muestran en la Fig. 3.

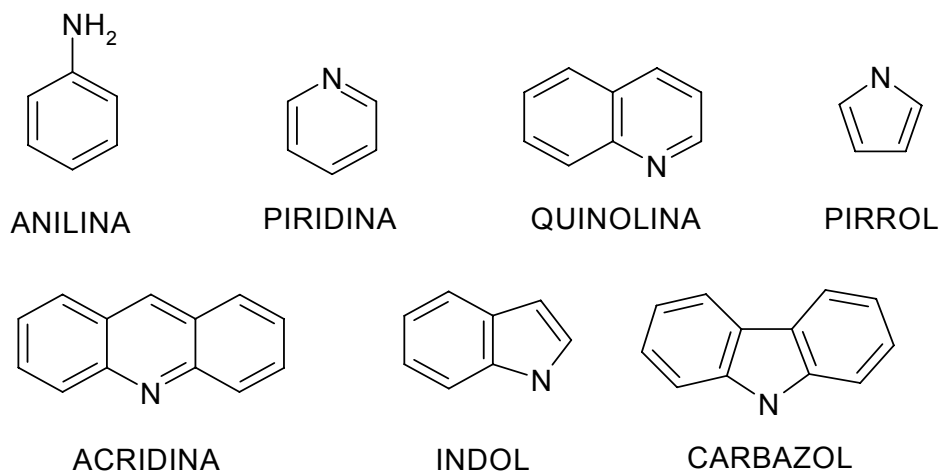
Los compuestos nitrogenados heterocíclicos pueden ser divididos en básicos y no básicos, entre los básicos podemos citar: piridina, acrilina y quinolina, mientras que en los no básicos se encuentran: pirroles, indoles y carbazoles. Los compuestos nitrogenados no heterocíclicos generalmente aparecen durante los procesos, como productos de las reacciones presentes.

Figura. 2 Compuestos con azufre presentes en el petróleo.



Fuente: el autor

Figura. 3 Compuestos con nitrógeno presentes en el petróleo.



Fuente: el autor

En la búsqueda de procesos de refinación de crudo, que permitan la remoción de contaminantes como el caso del S o del N presente en las moléculas citadas anteriormente, el hidrotatamiento catalítico (HDT), ha sido considerado uno de los más importantes. Este permite la obtención de combustibles de alta calidad, debido a que logra la remoción de heteroátomos, como S, N, O, V, Pb, de ciertas moléculas, evitando así, que bajo las condiciones de combustión produzcan compuestos altamente contaminantes como SO_x y NO_x [14].

Las reacciones denominadas de hidropurificación presentes durante el HDT pueden nombrarse de acuerdo al heteroátomo que se remueva; para el caso del azufre hidrosulfurización (HDS), hidrosnitrogenación (HDN) para el caso del nitrógeno, hidrosodioxigenación (HDO) para el caso del oxígeno, y finalmente hidrosometalización (HDM) para el caso de los metales pesados. Otro tipo de reacciones que se llevan a cabo durante el HDT, son las que permiten la hidroconversión de algunas moléculas, logrando una transformación en su peso molecular y estructura.

En este grupo se encuentran el hidrocraqueo (HCQ), la isomerización (ISOM) y la hidrogenación de diferentes compuestos (aromáticos, olefinas, entre otros). La hidrogenación de las moléculas aromáticas es una reacción muy importante en la obtención de diesel, porque permite disminuir la concentración de aromáticos, aumentando de esta forma el índice de cetano, el cual determina la calidad del combustible en cuanto al rendimiento en el motor [15].

Las condiciones de reacción, usadas en hidropurificación, se encuentran alrededor de 573 – 693 K, y presiones parciales de H₂ entre 3 y 10 MPa. Estas condiciones dependen del tipo de crudo a tratar, debido a que crudos más pesados requieren condiciones más severas [16-18]. Las unidades de proceso para el HDT, consisten en reactores catalíticos de lecho fijo.

En la HDS, los catalizadores empleados corresponden a óxidos de metales como Mo o W soportados, en la mayoría de los casos, sobre γ -alúmina (γ -Al₂O₃), promovidos con metales de transición pertenecientes a la primera fila del Grupo VIII (Co, Ni) de la tabla periódica. Estos óxidos son luego sulfurados bajo la atmósfera de reacción del reactor, obteniéndose así sus fases activas [16, 17, 19]. El efecto de los llamados promotores es una sinergia entre las dos fases que aumenta su capacidad de HDS [14, 17, 19, 20].

La remoción de azufre de las corrientes de una refinería, muestra diferentes problemas dependiendo de la estructura de la molécula en la que esté presente (ver Fig. 4). Existe una serie de estudios acerca de la reactividad de los diversos compuestos de azufre, sobre catalizadores CoMo y NiMo/ γ -Al₂O₃, en los cuales se ha logrado establecer que su reactividad decrece en el orden: tiofenos > alquilbenzotiofenos > DBT y alquilDBTs sustituidos en posiciones diferentes a 4- y 6- > alquilDBTs sustituidos con un sustituyente en la posición 4- ó 6- > alquilDBTs sustituidos en las posiciones 4- y 6- [21-27].

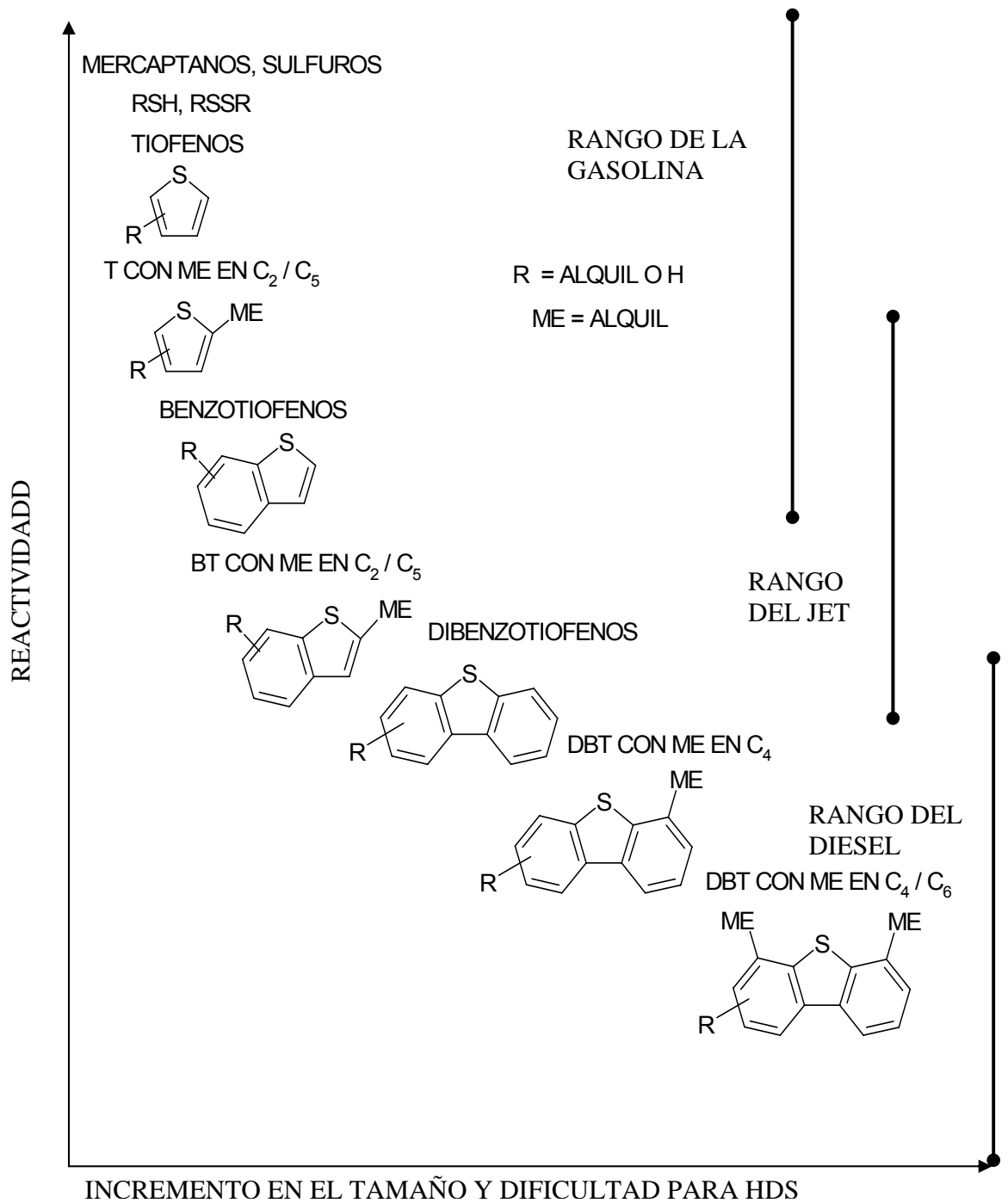
Además, se ha logrado determinar que la diferencia en reactividad entre el DBT y sus derivados alquil-disustituídos, en especial los dialquilDBTs sustituidos en las posiciones 4 y 6; llamados alquil-dibenzotiofenos β -sustituídos (β -DBTs) es de cuatro a diez veces menor comparada con la del primero [22-24, 28].

La reactividad de los β -DBTs está regida por la naturaleza del enlace C-S y la posición de los sustituyentes alquílicos; y aunque algunos autores la relacionan con los impedimentos estéricos de la molécula y la densidad electrónica del átomo de azufre en la misma [29, 30], el origen de su carácter refractario aún es objeto de estudio.

Por los motivos citados anteriormente, se presentan grandes problemas en la HDS profunda del diesel, debido a que los compuestos órgano-azufrados presentes, en el intervalo de concentración de azufre de 300 ppm a 10 ppm, corresponden a moléculas tipo alquilDBTs. A intervalos de concentración menores de 10 ppm, la mayoría de ellos pertenece al grupo de los alquilDBTs, entre ellos los dialquilDBTs, con una concentración significativa de β -DBTs [21-24, 29-34].

La reactividad de este grupo de compuestos sobre los catalizadores convencionales es muy baja a las condiciones de proceso típicas de las refinerías, y por lo tanto, estos catalizadores no son efectivos para realizar una HDS profunda bajo el esquema actual de HDT [19, 22, 24, 30, 34, 35]. Otro fenómeno que dificulta la remoción de azufre de las corrientes de una refinería, son los efectos de inhibición que ciertas especies nitrogenadas y aromáticas presentan bajo la atmósfera de HDT y que cobran mayor importancia en la HDS profunda. [36, 37].

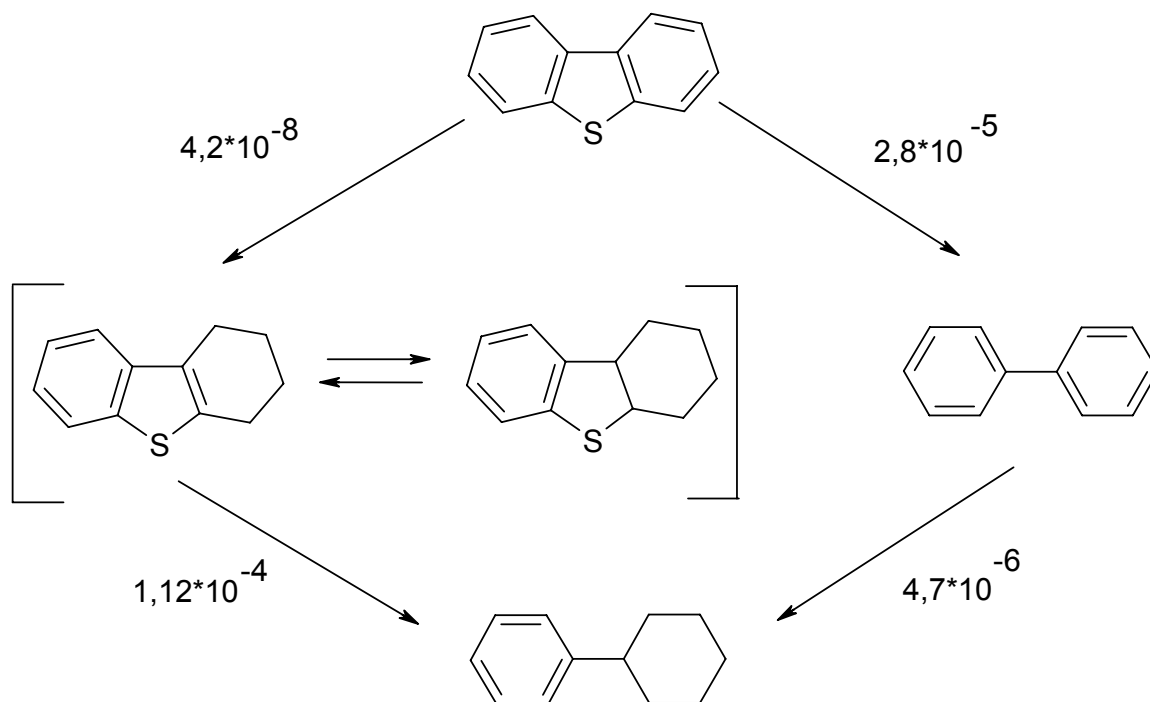
Figura. 4 Reactividad de los diferentes compuestos órgano-azufrados en HDS vs el número de anillos aromáticos y la posición de las sustituciones alquílicas en los anillos [31].



La HDS de las moléculas tipo DBT, puede llevarse a cabo mediante dos rutas (Ver Fig. 5); la desulfurización directa (DDS) y la hidrogenación (HID), seguida de la remoción del átomo de azufre [30, 34, 35, 38, 39]. La DDS implica la hidrogenólisis de los enlaces C-S, sin la hidrogenación previa del anillo aromático, y la HID requiere la saturación de uno de los anillos bencénicos antes de la desulfurización [33, 35, 39]. Debido a la existencia de impedimentos estéricos en los β -DBTs, las constantes de velocidad de reacción para la ruta DDS presentan valores que la hacen poco probable a las condiciones de operación utilizadas normalmente en la industria [22, 30, 32, 33, 38, 40].

Por este motivo, la ruta HID se presenta como una alternativa, debido a que a través de la hidrogenación de uno de los anillos bencénicos se confiere una mayor flexibilidad a la molécula, reduciendo el efecto estérico y por lo tanto, facilita la remoción del átomo de azufre (Fig. 5) [30]. Debido a esto, el uso de catalizadores con un fuerte carácter hidrogenante es apropiado para la HDS de cargas con altos contenidos de moléculas tipo DBTs. Muchos autores, [21, 22, 37, 41, 42] afirman que los catalizadores Ni-Mo/Al₂O₃ presentan mayor carácter hidrogenante que los catalizadores Co-Mo/Al₂O₃.

Figura.5 Esquema de reacción de HDS del DBT propuesto por Houalla et al. [33]



Fuente: el autor

Como se ha expuesto previamente, durante el HDT se llevan a cabo diversas reacciones que pueden competir entre sí y ocurrir a diversas velocidades dependiendo de las condiciones de operación, del tipo de catalizador; pero también de las especies y concentraciones de los compuestos que reaccionan. Por lo anterior se plantea, como una parte importante en la evaluación de los procesos de refinación para la obtención de diesel, el estudio de la influencia que ejerce el tipo de carga y las condiciones de operación, sobre las propiedades del producto durante el HDT.

Varios autores han estudiado este problema. Algunos de ellos usaron moléculas modelo en su experimentación, generando cargas de composición conocida y por

lo tanto la posibilidad de seguir dichas moléculas durante el transcurso de la reacción, determinando así la influencia que estas tienen en el proceso. Como resultado de estos estudios se obtuvo conocimiento sobre el funcionamiento del catalizador, las reacciones características del HDT y las limitaciones que ciertas moléculas como los compuestos refractarios con S y con N, y algunos aromáticos ejercen sobre estas reacciones, lográndose obtener esquemas de reacción y modelos cinéticos que permiten simular el proceso de HDT, mediante técnicas numéricas avanzadas [43, 44].

Froment [44]. Desarrolló una expresión cinética rigurosa para la HDS de fracciones del petróleo mediante el enfoque de contribución estructural, lo cual le permitió reducir el número de parámetros cinéticos de 339 para dos moléculas modelo mediante un modelo clásico, a solo 39. Estos parámetros cinéticos involucran las constantes de equilibrio de adsorción – desorción, las constantes de equilibrio de transformación de las especies intermedias, la concentración de los sitios activos, la concentración de las especies que reaccionan y la temperatura. Con esta ecuación cinética y las ecuaciones de conservación, simuló los perfiles de concentración a lo largo del reactor.

En 1999 L. Vradman et al. [45]. estudiaron el comportamiento cinético de moléculas modelos como DBT y 4,6-DMDBT durante la HDS, comparando este resultado con el obtenido en la HDS de un gasoil real como el HAGO (*heavy atmospheric gas oil*), encontraron que estos comportamientos no coincidían y atribuyeron dichos resultados a la existencia de una compleja mezcla de compuestos de S y de N, así como de aromáticos en la muestra real, lo que produce diversas interacciones que en el estudio con moléculas modelos no se pueden detectar.

Con el objetivo de encontrar modelos que permitieran representar mejor el HDT de muestras reales, se llevaron a cabo estudios en planta piloto a condiciones reales de operación y con cargas reales.

Es así como en el 2003, Isao Mochida et al. [46] utilizaron técnicas especiales de caracterización como la cromatografía de gases con detector de emisión atómica (GC-AED) para identificar compuestos específicos en la compleja muestra real de un gas-oil, esto permitió determinar el efecto de inhibición de ciertas moléculas como H_2S , NH_3 y compuestos refractarios con S y con N sobre el HDT de las cargas estudiadas.

Para ello usaron catalizadores tipo Ni-Mo/ Al_2O_3 y Co-Mo/ Al_2O_3 , y encontraron que los catalizadores Ni-Mo/ Al_2O_3 presentan mayor actividad hacia la HID, favoreciendo la HDS de especies refractarias, mientras que los catalizadores Co-Mo/ Al_2O_3 favorecen las reacciones DDS. Además, pudieron observar que las especies nitrogenadas inhiben la HDS especialmente con los catalizadores de Co-Mo/ Al_2O_3 . En 1999 Kim G. Knudsen et al. [37] estudiaron el efecto de diferentes metales promotores en catalizadores a base de Mo y encontraron que los catalizadores Ni-Mo/ Al_2O_3 favorecen la HDS de cargas con altos contenidos de compuestos heterocíclicos a altas presiones.

En el 2004 Isao Mochida et al. [47] determinaron el efecto de compuestos con N y especies refractarias con S sobre la HDN y HDS profunda de un gas-oil, para ello prepararon diferentes cargas reales variando las concentraciones de N y de S.

En sus estudios encontraron correlaciones para predecir el comportamiento cinético de las diversas reacciones presentes, en función de la concentración de N y especies refractarias con S en la carga y además, de las constantes cinéticas, que según sus resultados no dependen de la concentración de las especies

mencionadas, dichas correlaciones se basan en estudios previos de otros autores [48].

Estudios como los mencionados anteriormente presentan la dificultad que representa obtener una técnica analítica que permita identificar compuestos específicos en la compleja muestra de una carga real.

Para solucionar el problema anterior se hace necesario identificar parámetros en la carga que sean fáciles de medir y representen de forma aproximada el contenido de especies presentes.

En 1999 Ancheyta-Juárez et al.[12] realizaron experimentos en planta piloto a condiciones reales y con cargas reales con contenidos de azufre entre 1 y 3% p/p, para ello prepararon diversas mezclas de Gasoleo atmosférico (GOA) con Aceite liviano de Ciclo (ALC) y observaron como afectaba los porcentajes mezclados el contenido de compuestos aromáticos, compuestos de S, gravedad API e índice de cetano y a su vez, como estas diversa composiciones de la carga y las condiciones de operación, afectaban la conversión de S, encontrando una expresión cinética de potencia convencional para la HDS.

$$\frac{1}{S_p^{N-1}} - \frac{1}{S_f^{N-1}} = K(N-1) * \left(\frac{1}{LSHV} \right) \quad (1)$$

Donde: N es el orden de la reacción, S_p y S_f son el contenido de S en el producto y en la carga respectivamente, K es la constante cinética calculada al variar la temperatura mediante la ecuación de Arrhenius y LSHV es la velocidad espacial, definida como el flujo de carga alimentada por volumen de catalizador. En el HDT de estas cargas, lograron disminuir las concentraciones de azufre a un intervalo entre 200 y 1200 ppm. Además determinaron el orden de reacción, encontrando

que era diferente al presentado por autores que trabajaron con moléculas modelo [49, 50].

Posteriormente, en el 2004 Laredo et al. [15] realizaron una experimentación similar a la de Ancheyta et al, para obtener varias cargas con concentraciones diferentes de aromáticos y especies refractarias con S. Luego de un desarrollo de pruebas en planta piloto a condiciones reales de operación y variando la temperatura de HDT, para obtener un producto con un contenido de S menor a 0.05%, pudieron determinar una ecuación que correlaciona la temperatura de HDT, con la concentración de aromáticos y especies refractarias con S. Estos resultados fueron muy similares a los reportados por Shih et al [25], quienes correlacionaron la temperatura de HDT con el contenido de N y de S presente en moléculas refractarias. Además, Laredo et al. Utilizaron la ecuación cinética usada por Ancheyta et al. y con un tratamiento similar pudieron determinar el orden de la reacción de HDS mediante la siguiente expresión, que depende del contenido de azufre.

$$N = 0.2156\%S + 1.2826 \quad (2)$$

Otro estudio importante en este sentido fue el realizado en el 2003 por T. Ho [51], en el cual estudió 13 cargas diferentes obtenidas al realizar mezclas de destilados medios empleados en la producción de diesel.

Estas cargas fueron sometidas a HDT manteniendo constantes las condiciones de operación: 650 °F, 250 psig, 0.74 LHSV y 600–1000 SCF H₂ / barril oil, determinando así, que los factores más importantes en la HDS son, la gravedad API, la concentración de dibenzotiofeno + dibenzotiofenos con impedimentos estéricos (DBTs) y el contenido de compuestos órgano-nitrogenados. Los autores relacionaron la gravedad API con el contenido de especies refractarias y encontraron la siguiente correlación para la HDS.

$$\text{HDS}_{\text{reactividad}} \propto (\text{API})^{2.18} (\text{DBTs})^{-0.31} (\text{N})^{-0.2} \quad (3)$$

Demostrando que a mayor gravedad API (menor contenido de especies refractarias) se favorece la HDS y que el contenido de compuestos con nitrógeno y DBTs inhiben esta reacción. Estos efectos se confirman con otros trabajos encontrados en la literatura [45-47].

Trabajos como los anteriores permiten pensar, que es posible determinar la influencia que ejerce la composición de la carga y las condiciones de operación sobre las características del producto en el HDT de diesel, estableciendo parámetros fisicoquímicos que representen de forma aproximada, las concentraciones de las especies presentes en la carga antes y después del HDT.

El presente trabajo busca determinar una expresión matemática que relacione la composición química de la carga, las condiciones de operación y la conversión total de azufre lograda durante el HDT de cargas reales tipo diesel, a condiciones reales de operación.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con el propósito de determinar la influencia de la composición de la carga y de las condiciones de operación sobre las características del producto en el HDT de diesel, se llevó a cabo el desarrollo experimental que se presenta en la figura 6.

El primer paso consistió en seleccionar 15 muestras de cargas tipo diesel, buscando cubrir un amplio intervalo de composiciones. Para cumplir con este propósito se tomaron muestras de diferentes procesos, tanto a nivel industrial, en las unidades de proceso de la refinería de Barrancabermeja, como a nivel de planta piloto en el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

Para obtener los cortes diesel, bajo diferentes esquemas de refinación se tomaron diferentes crudos y se procesaron a nivel de planta piloto. Además, se realizaron algunas mezclas entre las muestras tomadas.

Posteriormente, a estas muestras se les realizó una extensa caracterización fisicoquímica, con el fin de encontrar parámetros, que representen de forma aproximada la composición de la carga.

Las muestras ya caracterizadas fueron hidrotratadas a nivel de planta piloto, en un reactor de lecho fijo, usando un catalizador comercial tipo Ni-Mo/Al₂O₃, debido a que este catalizador tiene una gran actividad hidrogenante y por tal motivo es apropiado para cargas tipo diesel, las cuales presentan una gran cantidad de compuestos heterocíclicos.

Las condiciones de operación se mantuvieron constante ($T = 350^{\circ}\text{C}$, $P = 90$ bar y $\text{LSHV} = 1$), con el fin de observar la influencia de la composición sobre la conversión de azufre total, en las diversas cargas estudiadas.

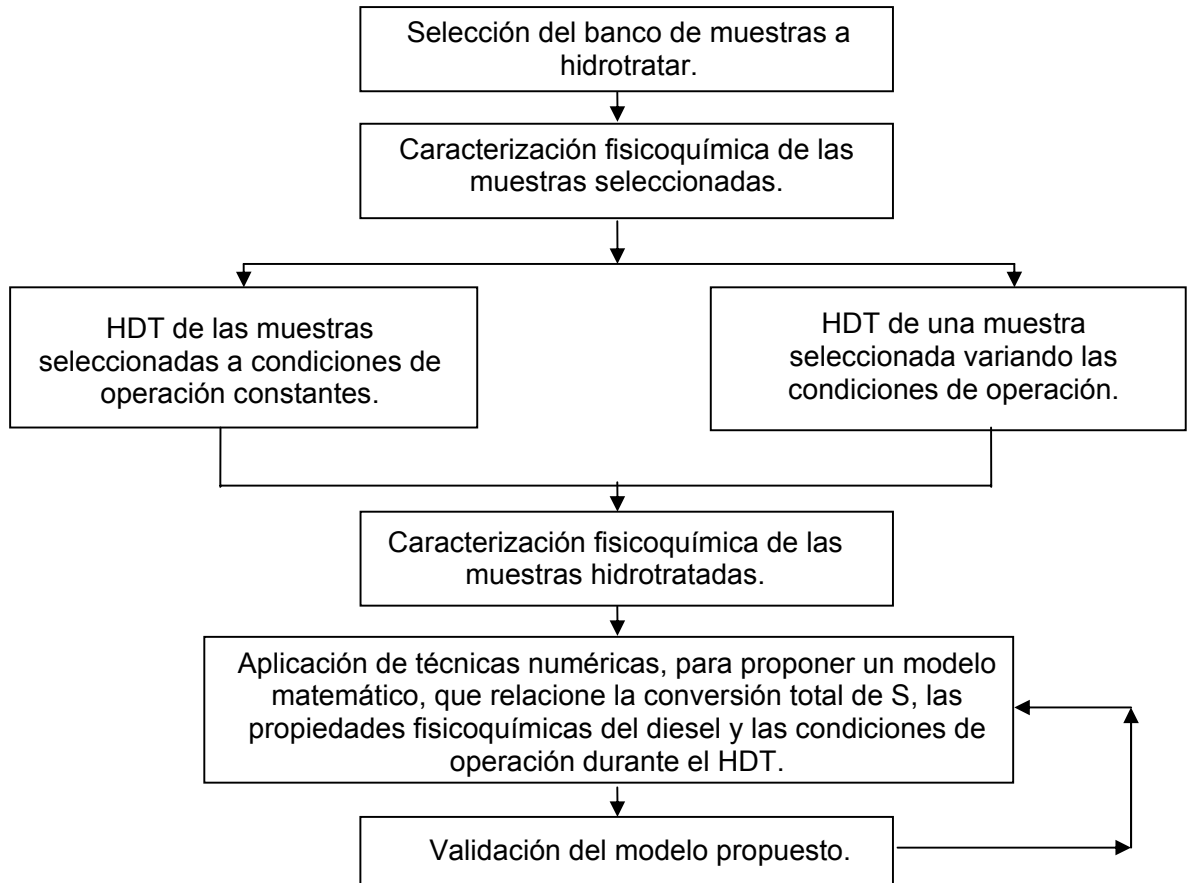
Posteriormente se seleccionó una muestra con propiedades fisicoquímicas promedio a las del banco de muestras estudiado y se hidrotrató variando las condiciones de operación (T , P , LSHV), con el propósito de observar la influencia de estas variables, sobre la conversión de azufre total durante el proceso.

Las cargas hidrotratadas fueron caracterizadas de la misma forma que las cargas antes del HDT, logrando así observar el efecto del HDT sobre las propiedades fisicoquímicas del diesel.

Con los resultados obtenidos antes y después del HDT, se analizó con técnicas numéricas y se determinó un modelo matemático que relaciona las propiedades fisicoquímicas más influyentes de la carga y la conversión total de azufre.

Por último el modelo matemático encontrado fue validado, hidrotratando 5 cortes diesel que presentaran propiedades fisicoquímicas similares a los del banco de datos estudiado a condiciones de operación constante ($T = 350^{\circ}\text{C}$, $P = 90$ bar y $\text{LSHV} = 1$).

Figura. 6. Diagrama de bloques del desarrollo experimental.



Fuente: el autor

2.1 Selección de las muestras a hidrotratar.

Con el propósito de cubrir un amplio rango de propiedades, se tomaron las siguientes muestras de las unidades de proceso de la refinería de Barrancabermeja:

1. *ACPM con alto contenido de azufre (ACPM Alta)*, Compuesto por una mezcla no especificada de Jet, Diesel con bajo contenido de azufre (ACEM) de la destilación atmosférica, gasóleo liviano de vacío, y Diesel con alto contenido de azufre de las unidades de destilación atmosférica.
2. *Gasóleo liviano de vacío (LGO)*, tomado de la unidad de destilación al vacío.

3. *Aceite liviano de ciclo (ALC)*, proveniente de las unidades de ruptura catalítica FCC.
4. *Jet sin tratamiento (Jet SIN TTO)*, Proveniente de las unidades de destilación.
5. *ACPM Hidrotratado*. Compuesto por una carga de aceite desmetalizado (DMO) hidrotratada.

Con el objetivo de ampliar la base de datos, cubriendo un mayor intervalo de propiedades y a su vez obtener un mayor conocimiento de los diferentes esquemas de refinación para la obtención de diesel, se obtuvieron de las unidades de planta piloto del ICP, las muestras que se presentan en la Tabla 1; para esto se partió del crudo correspondiente y se le realizó el proceso indicado en la Tabla 1 y su respectivo corte en unidades de destilación atmosférica a nivel de planta piloto.

Tabla 1. Cortes tipo diesel obtenidos de diferentes esquemas de refinación, seleccionados para ser hidrotratados.

Crudo	Corte °C	Proceso
Chichimene 18	249 - 371	Crudo virgen
Jazmín	288 - 327	Crudo virgen
Jazmín	249 - 371	Crudo virgen
Jazmín	288 - 327	Crudo Viscorreducido (C.VR)
Jazmín	327 - 371	Crudo Viscorreducido (C.VR)
Rubiales	199 - 371	Delayed coking del crudo reducido (D.C C.R)
Castilla	249 - 315	Delayed coking del crudo reducido (D.C C.R)
Castilla	315 - 371	Delayed coking del crudo reducido (D.C C.R)
Diesel mezcla 1	190 - 360	Mezcla 50% ALC 50% ACPM Alta
Diesel producto	190 - 390	5% ALC, 10% ACPM UNIBON, 10% Jet SIN TTO, 45% ACPM Alta y LGO 30%

Fuente: el autor

2.2 Caracterización fisicoquímica de las muestras seleccionadas.

Las muestras antes y después del hidrotratamiento fueron sometidas a la siguiente caracterización fisicoquímica.

Azufre Total (St). Método ASTM D 4294. Este método permite determinar el azufre total en muestras de hidrocarburos mediante la técnica de espectrometría de rayos X, para ello compara la radiación emitida por una muestra del hidrocarburo y la emitida por muestras patrón. Los resultados son reportados en % peso.

Nitrógeno total (Nt). Se utiliza una técnica cromatográfica con un detector que permite identificar los compuestos nitrogenados.

Nitrógeno básico (Nb). Método UOP 269. Este método permite determinar el nitrógeno orgánico básico de destilados de petróleo mediante una titulación potenciométrica.

Número de bromo. Método ASTM D 1159. Este método utiliza la propiedad del doble enlace etilénico de fijar dos átomos de bromo mediante una reacción de adición. El resultado se expresa como masa de bromo fijada por masa de producto analizado y da una aproximación de la cantidad de olefinas presentes en la muestra analizada.

Distribución de azufrados. Mediante cromatografía de gases se separan los diferentes compuestos azufrados de acuerdo a su peso molecular. Esta caracterización reporta el intervalo de ebullición de la muestra y el porcentaje de compuestos de azufre separados en función de la temperatura. Con esta técnica es posible calcular la fracción de moléculas con S, con punto de ebullición mayor a 316°C en relación al total de moléculas con S (S316+)

Tipo de carbono aromático. Con esta técnica se obtiene una distribución de compuestos que contienen anillos aromáticos aplicando la técnica UV-VIS.

Destilación ASTM D 86. Una muestra de 100 ml se destila bajo condiciones determinadas por la naturaleza del material de prueba. El equipo desarrolla la prueba automáticamente y suministra una curva suave de la temperatura de destilación versus el porcentaje de destilado obtenido (TBP). De esta forma se determina el punto inicial de ebullición, el punto final y el porcentaje de recobro.

Índice de cetano. Método ASTM D 4737. Se calcula a partir de los datos de destilación y la gravedad API del producto analizado, este método es inexacto en productos con volatilidad inferior a 260°C de punto final.

Gravedad API. Método ASTM D 4052. La muestra se introduce en un analizador de densidad digital el cual determina automáticamente la densidad de la muestra y mediante este valor es calculada la gravedad API de la misma.

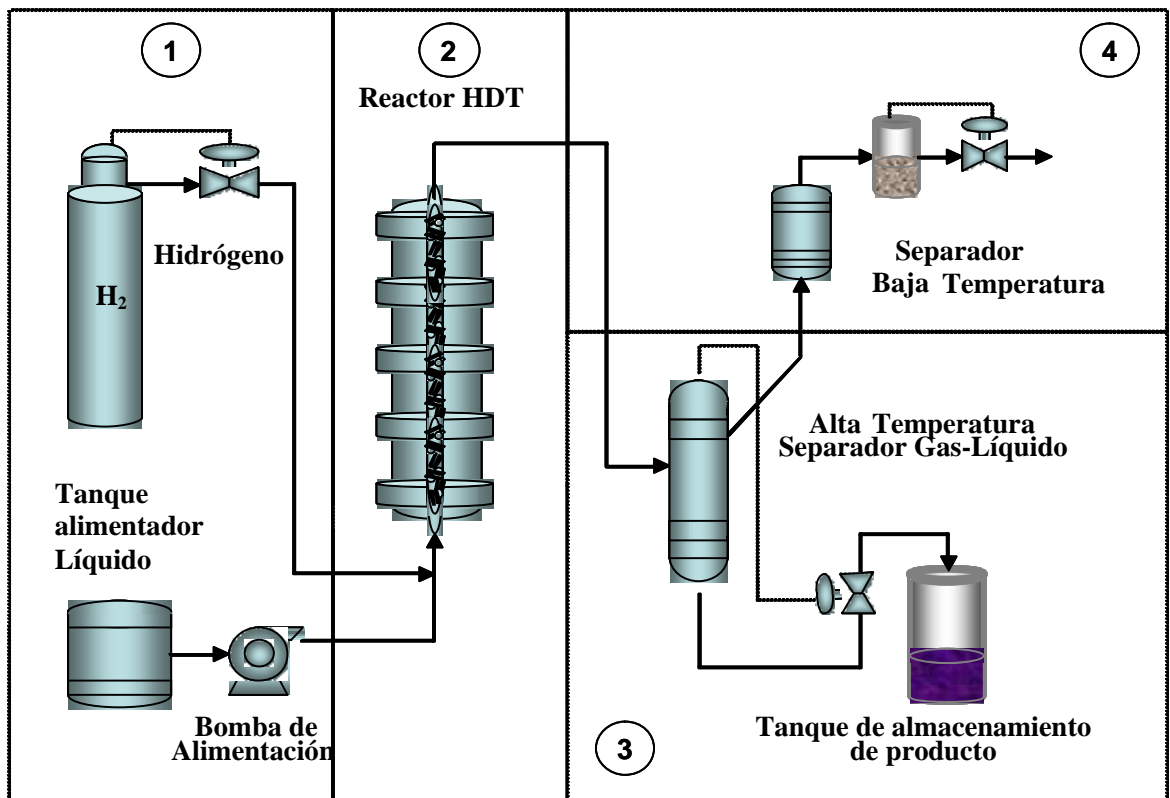
2.3 Hidrotratamiento de los cortes seleccionados.

2.3.1 Descripción de la planta piloto de hidrotratamiento. El HDT de las diferentes cargas fue llevado a cabo en una planta piloto que consta principalmente de 4 secciones (ver Fig. 7).

En la primera sección la carga a hidrotratar es acondicionada y mezclada con H₂ puro; la segunda sección es la zona de reacción, conformada por un reactor de lecho fijo de 1,9 cm de diámetro interno y una longitud de 73,5 cm donde se cargan 90 cc de catalizador diluidos en sílice (Arena) para permite una mejor disipación de la energía producida en la reacción.

La temperatura es sensada por 4 termocuplas a lo largo del reactor y se mantiene constante con ayuda de un control de temperatura; en la tercera sección los productos hidrotratados entran a un separador gas – líquido de alta presión y temperatura, de donde se obtienen los gases y líquidos de reacción; En la cuarta sección los gases atraviesan una trampa que retiene los ácidos y el H₂ sobrante se arroja a la atmósfera.

Figura. 7. Esquema general de la planta piloto de HDT.



Fuente: el autor

2.3.2 Activación del catalizador. La activación del catalizador comprende cuatro etapas: secado, humectación, activación y estabilización.

El secado se realizó manteniendo un flujo constante de nitrógeno a 120 °C y presión atmosférica, durante 2 h.

Posteriormente se realizó la humectación del catalizador, para lo cual se cambió el flujo de nitrógeno por hidrógeno y se esperó aproximadamente 15 minutos para evacuar todo el nitrógeno remanente, después de esto se presionó el reactor a 90 bares usando un flujo de H₂ correspondiente a una relación H₂ / hidrocarburo de 250, a 150°C durante 3 horas.

Seguidamente se realizó la activación del catalizador, para esto se ajustó el controlador de temperatura para que alcanzara 330°C a una velocidad de 30°C/h, a continuación se inició el bombeo de la mezcla sulfurizante al reactor que consiste en una mezcla de 2,5% en volumen de dimetildisulfuro en ACPM.

Después de la activación, se realizó un barrido por 5 horas con ACPM para limpiar el Hidrógeno y H₂S que quede, para lo anterior se ajustó un flujo de hidrógeno al correspondiente para mantener una relación hidrógeno / hidrocarburo de 624, después de lo cual se inició el bombeo de carga a velocidad espacial de 2 h⁻¹, esta operación se realizó durante 48 horas a una temperatura de 350 °C.

2.3.3 Hidrotratamiento a condiciones de operación constante. Con el fin de observar la influencia de la composición de la carga alimentada sobre la conversión de azufre (Cs) en las diversas cargas estudiadas, se realizó el HDT de las mismas manteniendo constante las condiciones de operación en los valores con los cuales opera la unidad industrial (T = 350°C, P = 90 bar y LSHV = 1 h⁻¹).

Lo anterior permite obtener una mejor simulación del proceso industrial.

2.3.4 Hidrotratamiento variando las condiciones de operación Con el objetivo de determinar la influencia de las condiciones de operación sobre el HDT en

planta piloto, se seleccionó el diesel producto que corresponde a una mezcla preparada con el fin de obtener propiedades fisicoquímicas promedio a las de la base de datos estudiadas y se hidrotrató variando las condiciones de operación en los intervalos en los cuales puede operar la unidad industrial. En la Tabla 2 se muestra las diferentes pruebas realizadas.

Tabla.2 HDT del diesel seleccionado variando las condiciones de operación.

Prueba	Temperatura (°C)	Presión (bar)	LSHV
A	330	90	1
B	350	90	1
C	370	90	1
D	350	70	1
E	350	50	1
F	350	90	1,5
G	350	90	2

Fuente: el autor

2.4 Relación entre las propiedades fisicoquímicas de la carga, las condiciones de operación y la conversión de azufre.

Con el propósito de determinar la relación existente entre las propiedades fisicoquímicas de la carga, las condiciones de operación y la conversión de azufre alcanzada durante el hidrotratamiento de las mismas, se definió la conversión de azufre C_s como se expresa en la ecuación 4.

$$C_s = (S_i - S_f)/S_i \quad (4)$$

Donde C_s es la conversión de azufre, S_f y S_i son las concentraciones de azufre antes y después del HDT respectivamente.

La Cs se correlacionó mediante la expresión cinética que se indica en la siguiente ecuación.

$$C_s = (K / LSHV) * N \quad (5)$$

Donde K es un parámetro que agrupa los efectos cinéticos que dependen de la temperatura según Arrhenius.

$$K = A_0 E^{-E_a/RT} \quad (6)$$

N es un parámetro que involucra los efectos hidrodinámicos y los parámetros cinéticos propios de las reacciones heterogéneas tales como: las constantes de equilibrio de adsorción – desorción, las constantes de equilibrio de transformación de las especies intermedias, la concentración de los sitios activos y la concentración de las especies que reacciona. Los parámetros cinéticos citados anteriormente fueron determinados con mayor rigurosidad por Froment [44].

Teniendo en cuenta la complejidad de la carga, la diversidad de las especies que reaccionan y de los fenómenos que presentan los sitios activos del catalizador, es necesario realizar una aproximación que permita disminuir la complejidad de cálculo y caracterización necesaria para alimentar el modelo. Por lo anterior el parámetro N se determinó como una función que depende de las especies y concentraciones de los compuestos que reaccionan manteniendo constante los efectos propios del tipo de catalizador, el cual se mantuvo constante en este estudio.

LSHV es la velocidad espacial y es una medida del tiempo de reacción.

N se determinó analizando los resultados obtenidos al mantener constante las condiciones de operación mediante un análisis de regresión lineal multivariable

[52]. Este análisis permite observar la relación existente entre la Cs y las diferentes propiedades fisicoquímicas, las cuales son una medida indirecta del tipo y concentración de los compuestos que reaccionan. Los parámetros de A_0 y $-Ea/R$ se determinaron al variar la temperatura de reacción durante el HDT.

2.5 Validación del modelo determinado.

La validación del modelo determinado se realizó hidrotratando a nivel de planta piloto 5 cortes diesel de propiedades fisicoquímicas similares a los del banco de datos analizado y que presentaran además, una diferencia significativa entre sus propiedades fisicoquímicas. A continuación se citan los cortes utilizados para validar el modelo. Las condiciones de operación se mantuvieron constantes en los valores a los cuales se evaluó la influencia de la composición de la carga. ($T = 350^\circ\text{C}$, $P = 90$ bar y $\text{LSHV} = 1 \text{ h}^{-1}$)

Tabla 3. Cortes tipo diesel seleccionados para la validación del modelo.

Crudo	Corte °C	Proceso
Jazmín	249 - 288	Crudo Viscorreducido (C.VR)
Jazmín	249 - 371	Crudo virgen
Castilla	249 - 315	Delayed coking del crudo reducido (D.C C.R)
Diesel mezcla 2	190 - 360	Mezcla 30% ALC y 70% de diesel de alto azufre
Diesel mezcla 3	200 - 340	Mezcla 70% ALC y 30% de diesel de alto azufre

Fuente: el autor

3. RESULTADOS

3.1 Caracterización fisicoquímica de las cargas a hidrotrotar.

En la Tabla 4 se presenta los resultados de los análisis fisicoquímicos realizados a las cargas a hidrotrotar.

Tabla 4.A. Análisis fisicoquímico de las cargas a hidrotrotar.

Carga	%St	S 316+	%Nt	%Nb
ACPM UNIBON	0.1040*	0.9173**	0.2213**	0.0758**
JET SIN TTO	0.1090	0.0081*	0.0010*	0.0010*
ACPM ALTA	0.3100	0.5589	0.0181	0.0070
Diesel mezcla producto	0.3290	0.4238	0.0234	0.0140
LGO T 205	0.4610	0.3626	0.0249	0.0079
Diesel mezcla 1	0.4770	0.1864	0.0281	0.0083
ACPM 249-371°C C. JAZMIN	0.6520	0.4374	0.0249	0.0140
ALC	0.6610	0.0338	0.0374	0.0100
ACPM 288-327°C C.JAZMIN	0.7110	0.3854	0.0259	0.0170
DIESEL 199-371°C D.C C.R RUBIALES	0.8240	0.5834	0.1111	0.0317
ACPM 2 288-327 C.VR JAZMIN	1.0060	0.2731	0.0826	0.0400
ACPM 249-371°C C.CHICHIMENE 18	1.2120	0.5798	0.0281	0.0108
ACPM 3 327-371°C C. VR JAZMIN	1.2470	0.7004	0.1733	0.0680
ACPM 315-371°C D.C C.R CASTILLA	2.3050	0.8959	0.2505	0.0693
ACPM 249-315°C D.C C.R CASTILLA	2.3610**	0.0546	0.1476	0.0505

* Valor mínimo del rango de datos. **Valor máximo del rango datos.

Fuente: el autor

Tabla 4.B. Análisis fisicoquímico de las cargas a hidrotratar.

Carga	%Art	API	# Br	Ic
ACPM UNIBON	12.10	25.8	1.808	38.4
JET SIN TTO	9.22	40.4**	1.119*	42
ACPM ALTA	11.23	33.4	1.189	48.2**
Diesel mezcla producto	14.41	31.6	1.773	43.3
LGO T 205	13.59	30.4	1.782	42.7
Diesel mezcla 1	27.04	26.5	2.895	33.8
ACPM 249-371°C C. JAZMIN	8.92*	25.0	2.284	34.5
ALC	51.66**	20.1	4.027	20.7*
ACPM 288-327°C C.JAZMIN	9.11	24.1	1.265	34.7
DIESEL 199-371°C D.C C.R RUBIALES	20.73	23.2	30.617	31.1
ACPM 2 288-327 C.VR JAZMIN	13.31	24.6	16.657	34.6
ACPM 249-371°C C.CHICHIMENE 18	14.62	24.1	2.498	36.7
ACPM 3 327-371°C C. VR JAZMIN	16.90	20.1	11.415	35.4
ACPM 315-371°C D.C C.R CASTILLA	24.78	17.5*	20.419	31.2
ACPM 249-315°C D.C C.R CASTILLA	21.52	24.0	32.868**	30.7

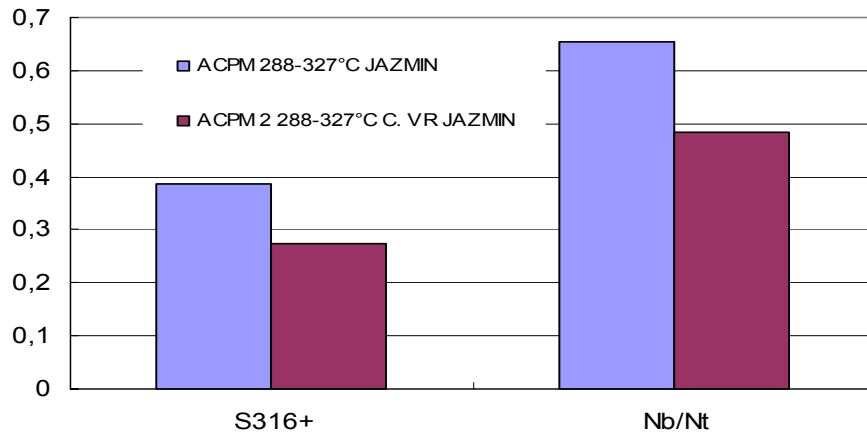
*Valor mínimo del rango datos. **Valor máximo del rango datos.

Fuente: el autor

En la Tabla 4 se puede apreciar que las cargas a hidrotratar tienen intervalos amplios de las propiedades a analizar, lo cual ofrece la oportunidad de obtener una ecuación de alta confiabilidad en la extensa zona de las variables involucradas, cubriendo cortes diesel provenientes de diferentes esquemas de refinación.

Además, se puede apreciar (Ver Fig. 8) que los cortes diesel obtenidos bajo esquemas que involucran tratamientos térmicos como la viscorreducción, presentan una menor fracción S316+ y menor relación Nb/Nt.

Figura.8 Efecto del tratamiento térmico sobre la calidad del corte diesel.

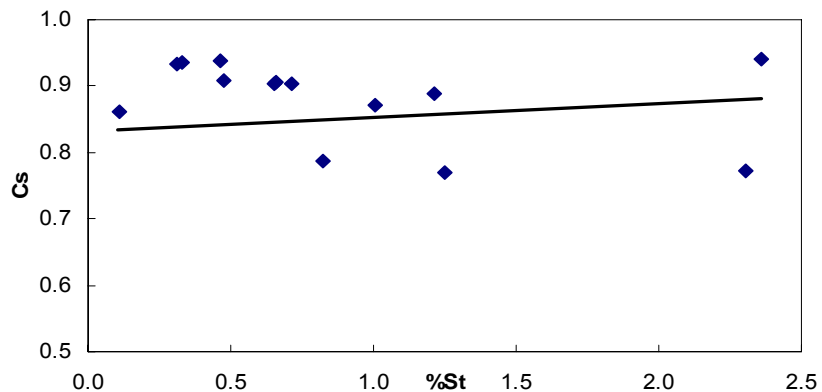


Fuente: el autor

3.2 Influencia de la composición de la carga sobre la conversión de azufre alcanzada durante el HDT a condiciones de operación constante.

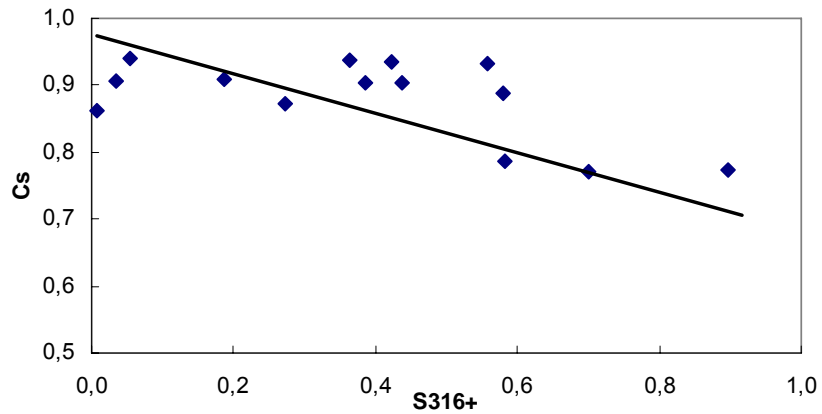
3.2.1 Influencia de los contenidos de azufre sobre la Cs. En las Figuras 9 y 10 se presenta la influencia de los contenidos de St y S316+ respectivamente sobre la Cs. Se observa que a medida que la fracción de especies refractarias de azufre aumenta, la Cs alcanzada durante el HDT disminuye fuertemente.

Figura.9 Influencia del contenido de St en la carga sobre la Cs.



Fuente: el autor

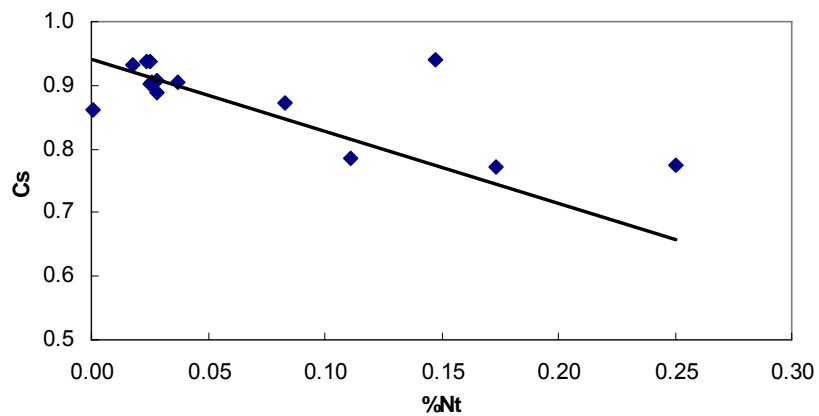
Figura.10 Influencia del contenido de S316+ en la carga sobre la Cs.



Fuente: el autor

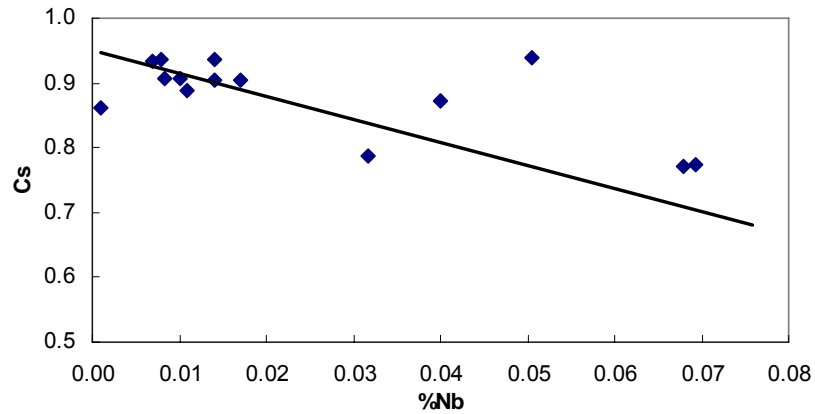
3.2.2 Influencia de los contenidos de Nitrógeno sobre la Cs. En las Figuras 11 y 12 se puede observar la relación entre los contenidos de Nt y Nb respectivamente sobre la Cs. Se aprecia una fuerte inhibición de los contenidos de estas especies sobre la Cs alcanzada.

Figura.11 Influencia del contenido de Nt en la carga sobre la Cs.



Fuente: el autor

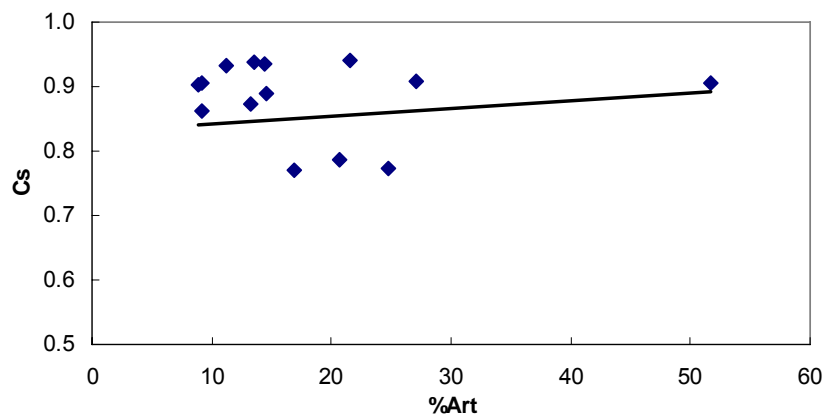
Figura.12 Influencia del contenido de Nb en la carga sobre la Cs.



Fuente: el autor

3.2.3 Influencia de los contenidos de Aromáticos sobre la Cs. La Fig. 13 muestra la influencia del contenido de aromáticos totales sobre la Cs. Se puede observar que no existe un dominio claro del contenido de estas especies sobre la Cs.

Figura.13 Influencia del contenido de Art en la carga sobre la Cs.

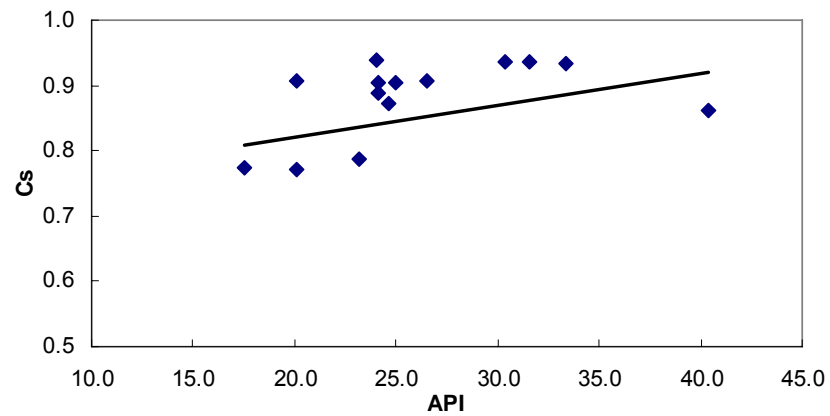


Fuente: el autor

3.2.4 Influencia de la gravedad API, Ic y # Br sobre la Cs. Las Figuras 14 y 15 presentan la relación existente entre la Cs y gravedad API e Ic.

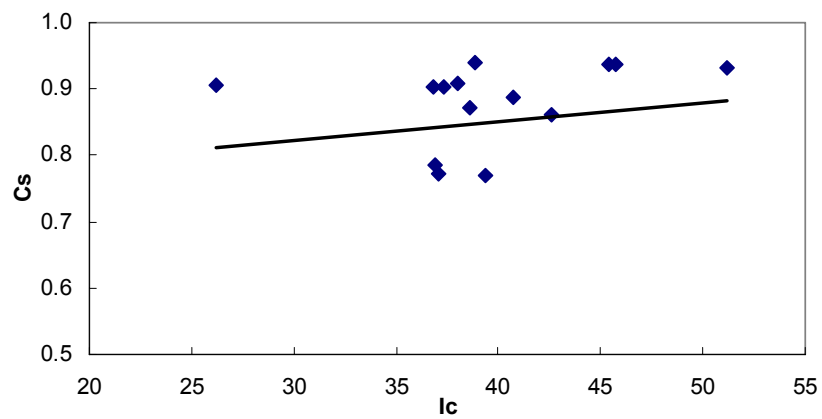
Se puede ver que no existe una influencia clara de estas variables sobre la Cs durante el HDT.

Figura 14 Influencia de la gravedad API de la carga sobre la Cs.



Fuente: el autor

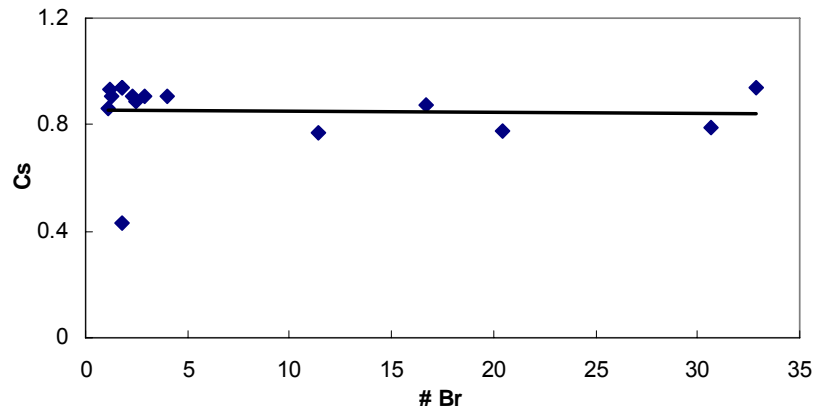
Figura.15 Influencia del Ic de la carga sobre la Cs.



Fuente: el autor

En la Fig. 16 se presenta la influencia del # Br sobre la Cs. Se aprecia que el # bromo no tiene una influencia significativa sobre la Cs.

Figura.16 Influencia del # Br en la carga sobre la Cs.

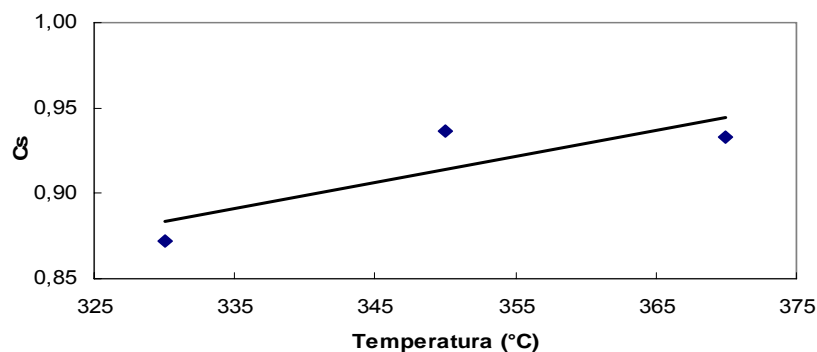


Fuente: el autor

3.3 Influencia de las condiciones de operación sobre la conversión de azufre alcanzada durante el HDT manteniendo constante la composición de la carga.

3.3.1 Influencia de la temperatura de reacción sobre la Cs. La Fig. 17 muestra el efecto de la temperatura de reacción sobre la Cs alcanzada durante el HDT del diesel mezcla producto. Se observa que en el rango de temperatura estudiado, la conversión aumenta con el aumento de la temperatura.

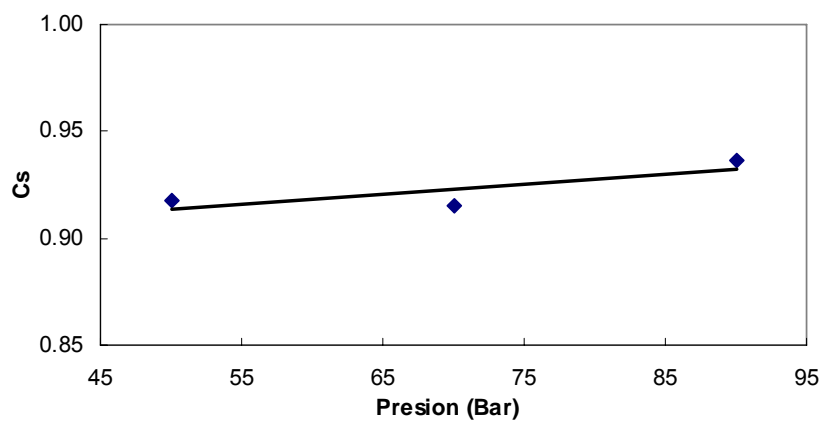
Figura.17 Influencia de la temperatura de reacción sobre la Cs.



Fuente: el autor

3.3.2 Influencia de la presión de reacción sobre la Cs. En la Fig. 18 se presenta el efecto de la presión de reacción sobre la Cs alcanzada durante el HDT. Se puede apreciar que la presión, en el rango de estudio, ejerce una leve influencia sobre la Cs durante el HDT del diesel producto a las condiciones de temperatura y LSHV a las cuales se realizó el HDT.

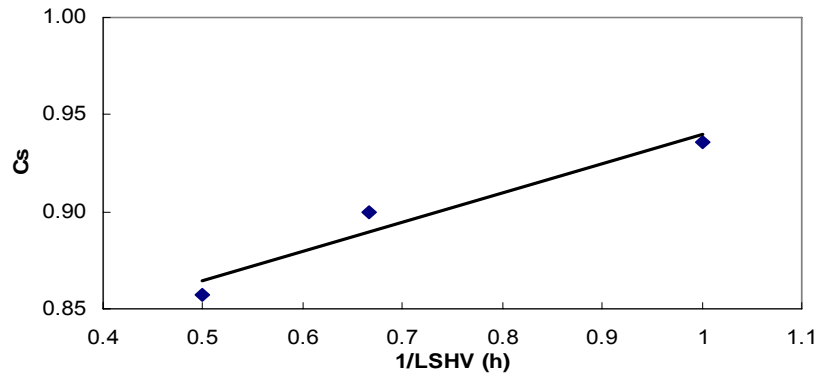
Figura.18 Influencia de la presión de reacción sobre la Cs.



Fuente: el autor

3.3.3 Influencia de la velocidad espacial sobre la Cs. La Fig. 19 muestra la influencia del tiempo de reacción sobre la Cs. Se observa el comportamiento esperado, en el cual un mayor tiempo de reacción permite obtener una conversión mayor durante el HDT.

Figura.19 Influencia del tiempo de reacción sobre la Cs.



Fuente: el autor

3.4 Relación entre las propiedades fisicoquímicas de la carga, las condiciones de operación y la conversión de azufre.

La ecuación 7 muestra el valor determinado de N en función de las propiedades fisicoquímicas de la carga. Se observa que N aumenta con el aumento de %St, %Art, # de Bromo e Ic y que disminuye con el aumento de S316+, %Nt, %Nb y API.

$$N = 0,7234 + 0,0964*(\%St) - 0,2074*(S316+) - 0,9597*(\%Nt) - 1,8342*(\%Nb) + 0,0024*(\%Art) - 0,0142*(API) + 0,0017*(\#Br) + 0,0198*(Ic) \quad (7)$$

En la ecuación 8 se presenta los parámetros de la ecuación de Arrhenius calculados al variar la temperatura.

$$K = 2,94*Exp(-660,74/T(K)) \quad (8)$$

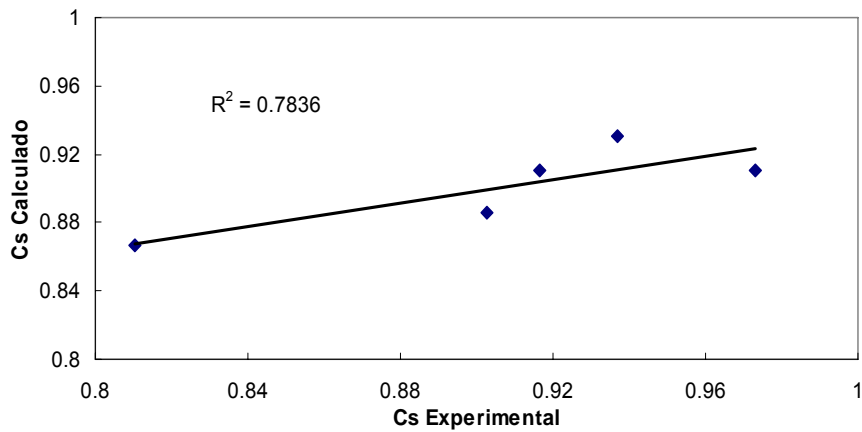
La ecuación determinada para calcular la conversión de azufre durante el HDT se presenta en la ecuación 9.

$$Cs = 2,94\text{Exp}(-660,74/T(K) * N * 1/ LSHV) \quad (9)$$

3.5 Validación del modelo determinado.

La Fig. 20 presenta la relación entre la Cs experimental y la Cs calculada mediante el modelo determinado. Se aprecia que el modelo hallado logra predecir con una buena exactitud la Cs alcanzada durante el HDT.

Figura.20 Relación entre la Cs experimental y la Cs calculada.



Fuente: el autor

Las propiedades fisicoquímicas de las cargas con las cuales se validó el modelo se presentan en la Tabla 5. Se observa un amplio rango de diferencia en sus propiedades fisicoquímicas.

Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas de las cargas usadas para validar el modelo.

Carga	%St	S 316+	%Nt	%Nb	%Art	API	# Br	Ic
ACPM 327-371°C C.JAZMIN	1.07	0.703	0.069	0.038	13.3	19.9	2.5	35.6
ACPM 249-288°C C. VR JAZMIN	0.79	0.117	0.050	0.025	11.5	28.6	19.1	34.4
Diesel mezcla 2	0.41	0.298	0.024	0.008	21.7	29.2	2.5	39.1
Diesel mezcla 3	0.55	0.100	0.032	0.009	31.8	23.9	3.3	28.7
KERO 199-249°C D.C. C.R CASTILLA	1.26	0.004	0.038	0.020	18.0	32.5	55.2	28.9

Fuente: el autor

Con los resultados obtenidos al hidrotratar las cargas usadas para la validación, se ajustaron los parámetros del modelo. La ecuación 10 muestra la relación matemática determinada que relaciona la Cs y las propiedades fisicoquímicas de las cargas.

$$N = 0,7219 + 0,0881*(\%St) - 0,2100*(S316+) - 0,7732*(\%Nt) - 2,3967*(\%Nb) + 0,0022*(\%Art) - 0,0127*(API) + 0,0026*(\#Br) + 0,0151*(Ic)$$

(10)

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los experimentos realizados con el propósito de observar la influencia de la composición de la carga sobre la Cs durante el HDT, no permiten lograr una relación definida y clara entre las diversas variables fisicoquímicas y la Cs, debido a que no es posible mantener una relación exacta entre las propiedades de las diversas cargas.

Lo anterior impide que se pueda observar directamente la influencia de cada una de las variables fisicoquímicas sobre la Cs.

El análisis de regresión lineal multivariable, permitió establecer una relación entre la Cs y las variables fisicoquímicas de las cargas a hidrotrotar.

Como se puede observar en la ecuación 10 la Cs alcanzada durante el HDT de cargas tipo diesel depende fuertemente de la concentración de St en la carga (ver Fig. 9). El resultado anterior concuerda con el obtenido por Schultz et al. [53] quienes trabajaron con 5 destilados medios y un destilado prehidrotrotado con catalizadores CoMo/Al₂O₃ y a presiones por encima de 5 MPa, las cargas con las cuales trabajaron Schultz et al. presentaban contenidos bajos de nitrógeno entre 60 y 500 ppm. Por otra parte Ho et al [34] no encontró dicha dependencia, al trabajar con cargas con contenidos de nitrógeno entre 12 y 2000 ppm.

Otro estudio realizado por Ho et al. [54] muestra que al hidrotrotar cargas tipo diesel prehidrotrotadas en las cuales la proporción de compuestos de nitrógeno a compuestos de azufre es elevada, demostró que la Cs dependía fuertemente de la concentración de nitrógeno en la carga. Lo anterior permite concluir que las

condiciones de operación a las cuales se realizó el HDT de las muestras ($T = 350^{\circ}\text{C}$, $P = 90 \text{ bar}$ y $\text{LSHV} = 1 \text{ h}^{-1}$) y la baja relación nitrógeno/azufre en las mismas permite alcanzar una alta Cs, lo cual hace que la Cs dependa fuertemente de la concentración de St en la carga; a medida que los efectos inhibitorios por parte de moléculas nitrogenadas y otras toman importancia, la dependencia de la Cs del St en las cargas disminuye, obteniéndose a su vez una dependencia de la Cs de las especies inhibitorias.

Además, mediante la ecuación encontrada se observa, que la %Cs disminuye con el aumento de la fracción de $\text{S}_{316^{\circ}\text{C}+}$.

Muchos autores [53, 55, 56] han demostrado que el S presente en moléculas de bajo peso molecular es más fácil de remover mediante el HDT, que aquel presente en moléculas de alto peso molecular, debido a que estos últimos presentan impedimentos estéricos, dificultando que el átomo de S se adsorba en los centros activos del catalizador que promueven la DDS. Por el motivo anterior, el camino más probable para lograr la remoción del S de este tipo de moléculas, requiere como primera etapa la hidrogenación de los anillos aromáticos adyacentes mediante la adsorción de la molécula en los sitios catalíticos responsables de la HID, promoviendo además la HDA de la molécula, debido a que en cargas tipo diesel las moléculas de alto peso molecular corresponden a moléculas poliaromáticas.

Lo anterior implica mayor consumo de H_2 y constantes de velocidad de reacción mayores [57]. Como se ha expuesto previamente los catalizadores tipo $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ usados en este trabajo y las condiciones a las cuales se llevó a cabo el HDT de las diversas cargas estudiadas, favorecen la ruta HID.

Varios autores [21, 58] han demostrado que la HDS es afectada por la presencia de hidrocarburos poliaromáticos. Schultz et al. [53] atribuyeron este fenómeno a la

formación de una especie intermedia muy estable en la hidrogenación parcial de los anillos aromáticos de este tipo de moléculas.

La ecuación 10 nos muestra además, que el contenido de Nt y en especial el Nb, como es el caso del nitrógeno contenido en moléculas aromáticas, disminuye fuertemente la Cs. Este resultado ha sido reportado por otros autores [59 - 63]. En 1979, Nelson y Levy [62] demostraron que es imposible lograr la ruptura del enlace C-N, en las moléculas aromáticas, por tal motivo la HDN es sólo posible luego de la hidrogenación del anillo aromático.

Debido a esto, existe una competencia de este tipo de moléculas por los centros activos HID del catalizador, disminuyendo la HDS, especialmente en cargas con altos contenidos de especies refractarias con S [13, 59], las cuales requieren ser hidrogenadas, para lograr la remoción del átomo de S. Por otra parte Isao Mochida et al. [36] estudiaron el efecto de inhibición de moléculas de nitrógeno en la HDS de cargas tipo diesel reales. Ellos realizaron mediciones de la acidez de diferentes catalizadores usados en HDT y concluyeron que la inhibición ejercida por moléculas nitrogenadas básicas era mayor en catalizadores de mayor acidez y atribuyeron este resultado a una fuerte interacción entre los centros activos ácidos responsables de la HID e isomerización y los compuestos con nitrógeno básico y el NH₃ producido de la HDN de estas moléculas. Van Looij et al. [63] estudiaron la HDS de cargas prehidrotratadas y encontraron una fuerte inhibición por parte de los compuestos organonitrogenados básicos cuando estaban presentes en bajas concentraciones (< 30 ppm). Por lo anterior, estos efectos inhibitorios toman mayor importancia en cargas con bajos contenidos de St y alta relación Nitrógeno / azufre.

Las cargas usadas en este trabajo presentan concentraciones de St entre 1000 – 20000 ppm y concentraciones de Nb entre 10 – 800 ppm y los productos obtenidos presentaron concentraciones de St entre 100 – 5000 ppm y de Nb entre

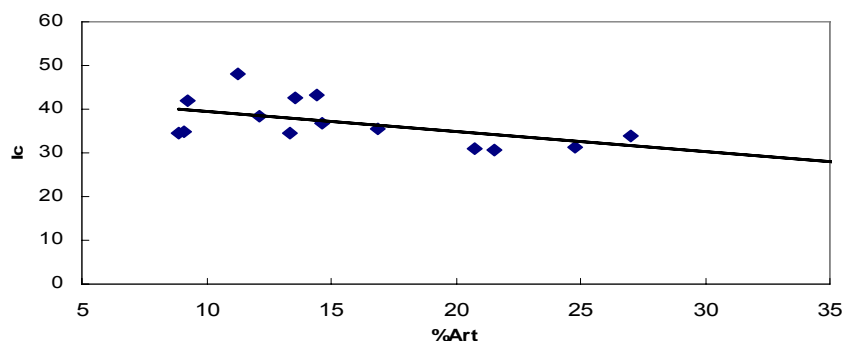
10 – 500. Por lo tanto el Nb ejerce una influencia fuerte, cuando la reacción alcanza Cs elevadas, aumentando la relación nitrógeno / azufre. Lo anterior impide una HDS profunda de la carga.

Por último la ecuación 10 muestra una leve influencia del Ic sobre la Cs. Se aprecia que el aumento en el Ic de la carga aumenta la Cs. Ancheyta-Juárez et al.[12] quienes trabajaron con mezclas de gasóleos pesados y ALC encontraron un resultado similar. Lo anterior se debe a la relación existente entre el Ic y el contenido de aromáticos, como se puede observar en la Fig. 21 a medida que aumenta el Ic el contenido de Art disminuye.

La influencia del contenido de aromáticos se ha discutido con anterioridad y esta contenida en la influencia del S316+. Vradman et al. [45] trabajaron con diferentes catalizadores de HDT y con cargas reales y encontraron que la concentración de compuestos aromáticos en la carga, disminuye fuertemente la HDS, especialmente en cargas con altos contenidos de especies con S316+ y en catalizadores con alta actividad HID.

Ellos atribuyeron estos resultados a una inhibición de las especies aromáticas sobre la ruta HID.

Figura. 21 Relación entre el Ic y el contenido de Art.



Fuente: el autor

5. CONCLUSIONES

El análisis de las propiedades fisicoquímicas de una extensa base de datos de cargas sometidas a HDT, permitió conocer los efectos de los diversos compuestos presentes en la misma sobre la conversión de azufre alcanzada. Con lo anterior se logró obtener una ecuación matemática que relaciona propiedades fisicoquímicas de la carga fáciles de determinar, las condiciones de operación y la Cs alcanzada durante el HDT de diferentes cargas tipo diesel. El modelo obtenido da confiabilidad en un amplio rango de propiedades de la carga, debido a que se trabajó con cargas típicas de la refinería de Barrancabermeja y otras obtenidas a partir de crudos Colombianos sometidos a diversos esquemas de refinación.

Los cortes diesel que presentan alta relación Nb / Nt y S316+ presentan dificultades para lograr una remoción profunda de azufre, debido a que el S316+ y Nb ejercen fuertes efectos inhibitorios sobre la HDS. Por lo tanto para obtener una mayor eficiencia en el proceso de hidrotratamiento estudiado, sería necesario preparar cargas con valores bajos de estas relaciones. Lo anterior implica que aquellos procesos y crudos que permiten obtener cortes diesel con contenidos bajos de S316+ y Nb como el caso de los cortes obtenidos mediante viscorreducción, serían apropiados bajo el esquema de HDT.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. <http://www.epa.gov/otaq/gasoline.htm>.
2. European directive 98/70/CE, 1998.
3. <http://www.ideam.gov.co/publica/medioamb/cap2.pdf>.
4. Resolución N° 1180 del 21 de Junio de 2006 del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y del Ministerio de Minas y Energía.
5. <http://www.ideam.gov.co/legal/resol/1990/r0898-1995.htm>.
6. www.dnp.gov.co/archivos/documentos/Subdireccion_Conpes/3387.pdf.
7. <http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=206&conID=37253>.
8. J.A. Anabtawi, S.A. Ali, M.A. Ali, Energy Sources., 18 (1993) 203-214.
9. J.A. Anabtawi, S.A. Ali, Ind Eng Chem Res., 1991; 30:2586–92.
10. M.K. Andari, F. Abu-Seedo, A. Stanislaus, H.M. Qabazard, Fuel., 75 (1996) 1664-1670.
11. W.J. Danaher, L.D. Palmer, Fuel., 1988; 67:1441–5.
12. J. Ancheyta, E. Aguilar, D, G. Betancourt, M. Leiva, Appl. Catal. A., 180 (1999) 195.
13. M. Egorova, Study of Aspects of Deep Hydrodesulfurization by Means of Model Reactions, Ph.D Thesis, Swiss Federal Institute Of Technology Zurich (2003) p. 7.
14. P. Grange, X. Vanhaeren, Catal. Today., 36 (1997) 375.
15. G. Laredo, R. Martin, M. Martinez, J. Castillo, J. Cano, Fuel., 83 (2004) 1381–1389.
16. L.M.C. Portela, Identification and Characterization of the Active Sites of Hydrodesulfurization Catalysts, Ph.D Thesis, Université Catholique de Louvain (1993), p. 1.
17. R.A. van Santen, P.W.N.M. van Leeuwen, J.A. Moulijn, B.A. Averill, Stud. Surf. Sci. Catal., 123 (1999).

18. M. Breyse, E. Furimsky, S. Kasztelan, M. Lacroix, G. Pérot, *Catal. Rev.* 44 (2002) 651-731.
19. P. Grange, *Catal. Rev. –Sci. Eng.*, 21 (1980) 135.
20. H. Topsøe, B.S. Clausen, N.-Y. Topsøe, E. Pedersen, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 25 (1986) 25.
21. M.J. Girgis, B.C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 2021.
22. X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem., Res.* 33 (1994) 218.
23. B.C. Gates, H. Topsøe, *Polyhedron* 16 (1997) 3213.
24. T. Kabe, A. Ishihara, H. Tajima, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (1992) 1577.
25. S.S. Shih, S. Mizrahi, L.A. Green, M.S. Sarli, *Ind. Eng. Chem., Res.* 31 (1992) 1232.
26. P. Michaud, J.L. Lemberon, G. Pérot, *Appl. Catal. A.*, 169 (1998) 343.
27. D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.*, 42 (1998) 5.
28. J. Torres, A. Arévalo, P. García, A. Acosta, J. García, *Organometallics* 23 (2004) 4534.
29. S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, F. Hutschka, S. Clémendot, *J. Catal.*, 224 (2004) 138.
30. S.K. Bej, S.K. Maity, U.T. Turaga, *Energy & Fuels.*, 18 (2004) 1227.
31. C. Song., *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Prepr.* 47 (2002) 438.
32. V. Lamure-Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *Appl. Catal. A.*, 131 (1995) 143.
33. M. Houalla, D.H. Broderick, A.V. Sapre, N.K. Nag, V.H. de Beer, B.C. Gates, H. Kwart, *J. Catal.*, 61 (1980) 523.
34. T.C. Ho, *Catal. Today.*, 98 (2004) 3.
35. G. Pérot, *Catal. Today.*, 86 (2003) 111.
36. S. D. Sumbogo, H. Yang, K. Choi, Y. Korai, I. Mochida, *Appl. Catal. A.*, 252 (2003) 331–346.
37. K. G. Knudsen, B. H. Cooper, H. Topsoe, *Appl. Catal. A.*, 189 (1999) 205–215
38. V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *J. Catal.*, 170 (1997) 29.
39. N. Hermann, M. Brorson, H. Topsøe, *Catal. Lett.* 65 (2000) 169.

40. H. Kim, J.J. Lee, J.H. Koh, S.H. Moon. *Appl. Catal. B: Env.* 50 (2004) 17.
41. F. Bataille, J.L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kasztelan, *J. Catal.*, 191 (2000) 409.
42. T. Kabe, A. Ishihara, Q. Zhang, *Appl. Catal. A: Gen.* 97 (1993) L1.
43. G.D. Bellos, L.E. Kallinikos, C.E. Gounaris, N.G. Papayannakos *Chemical Engineering and Processing.*, 44 (2005) 505–515.
44. G.F. Froment, *Catalysis Today.*, 98 (2004) 43–54.
45. L. Vradman, M.V. Landau, M. Herskowitz, *Catalysis Today.*, 48 (1999) 41- 48.
46. Yozo Korai, Isao Mochida, *Appl. Catal. A.*, 252 (2003) 331–346.
47. Ki-Hyouk Choi, Isao Mochida, *Appl. Catal. B., Environmental* 53 (2004) 169–174.
48. G.C. Laredo S., J.A. De los Reyes H., J.L. Cano, *Appl. Catal. A.*, 207 (2001) 103.
49. D. Luss, P. Hutchinson, *Chem. Eng. J.*, 2 (1971) 172.
50. T.C. Ho, R. Aris, *AIChE J.*, 33 (1987) 1050.
51. T.C. Ho, *Applied Catalysis A.*, 244 (2003) 115–128.
52. Montgomery, D. C., Peck, E. A. and Vining, G. G. (2001). *Introduction to Linear Regression Analysis*. 3rd Edition, New York, New York: John Wiley & Sons.
53. H. Schultz, W. Bohringer, P. Wallen, P.E. Oasmanor, *Catal. Today* 49 (1999) 87.
54. T.C. Ho, G.E. Markley, *Appl. Catal.* 267 (2004) 245.
55. R. Shafi, G. Hutchings, *Catal. Today*, 59 (2000) 423.
56. T.Kabe, Y. Aoyama, D. Wang, A. Ishihara, W. Qian, M. Hosoya, Q. Zhang, *Appl. Catal. A.*, 209 (2001) 237–247.
57. R. Prins, M. Egorova, A. Røthlisberger, Y. Zhao, N. Sivasankar, P. Kukula, *Catal. Today*, 111 (2006) 84.
58. H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis*, Chap. 4, Springer, Berlin, 1996.
59. Y. Sano, K. Choi, Y. Korai, I. Mochida, *Appl. Catal. B.*, 53 (2004) 169–174.

60. M. Sau, K. Basak, U. Manna, M. Santra, R. Prakash, *Catal. Today*, 109 (2005) 112.
61. E. Furimsky, F. Massoth, *Catal. Today*, 52 (1999) 381.
62. N. Nelson, R.B. Levy, *J. Catal.* 58 (1979) 485.
63. F. van Looij, P. van der Laan, W.H.J. Stork, D.J. DiCamillo, J. Swain, *Appl. Catal. A: General* 170 (1998) 1.