

**EFFECTO DE INHIBICIÓN DEL CARBAZOL SOBRE EL HIDROCRAQUEO DE  
FENANTRENO**

**NATALIA STEFANIA MEDINA MOLANO**

**JUAN SEBASTIAN ROA PINTO**

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

**2017**

**EFFECTO DE INHIBICIÓN DEL CARBAZOL SOBRE EL HIDROCRAQUEO DE  
FENANTRENO**

**NATALIA STEFANIA MEDINA MOLANO**

**JUAN SEBASTIAN ROA PINTO**

**Trabajo presentado como requisito para optar por el título de:  
Ingeniero Químico**

**Director**

**VÍCTOR GABRIEL BALDOVINO MEDRANO**

**Ingeniero Químico, Ph.D.**

**Universidad Industrial de Santander**

**Codirector**

**CARLOS MAURICIO CELIS CORNEJO**

**Ingeniero Químico.**

**Universidad Industrial de Santander**

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

**2017**

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecemos a nuestros padres, por inculcar en nosotros los valores que hoy en día nos hacen personas intachables, por su constante esfuerzo para alcanzar este objetivo y por su apoyo incondicional en este proceso que no culmina aquí.

A nuestros abuelos, por creer en nosotros, por ser ejemplo de vida, sabiduría y experiencia y contagiarnos siempre de la entereza que los caracteriza.

A nuestros hermanos por estar siempre dispuestos a sacarnos una sonrisa y por ser la razón que nos motiva a ser mejores.

A nuestros tíos y tías por guiarnos como hijos propios y motivarnos a salir siempre adelante.

A nuestros amigos, por sus consejos, por brindarnos sus manos en todo momento, por caminar junto a nosotros aún en los senderos más difíciles y por impulsarnos a llegar más allá de nuestros límites.

A la Sra. Claudia por su incansable entrega, su sacrificio constante para que siempre estuviéramos bien y por asumir nuestros desafíos y triunfos como si fueran los suyos.

A todos, seres amados, nos sentimos afortunados de contar con personas como ustedes en nuestras vidas, cada uno ha aportado a nuestra formación profesional y personal, gracias a ustedes hemos cumplido esta meta y seguiremos cumpliendo muchas más.

Este logro es dedicado a ustedes...

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>16</b>
<b>1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>21</b>
1.1 ENSAYOS PRELIMINARES.....	21
1.2 DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS.....	21
1.3 ENSAYOS CATALÍTICOS.....	22
1.3.1 Identificación y cuantificación de productos de reacción .....	23
1.4 EXPRESIÓN DE RESULTADOS .....	24
<b>2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>26</b>
2.1 PRUEBAS PRELIMINARES.....	26
2.1.1 Reproducibilidad de los ensayos catalíticos .....	26
2.1.2 Reacción en ausencia de catalizador .....	26
2.1.3 Reacción de estabilidad del solvente .....	27
2.2 IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS DE REACCIÓN .....	27

<b>2.3</b>	<b>ENSAYOS DE HIDROCRAQUEO DE FENANTRENO.....</b>	<b>28</b>
2.3.1	Esquema de reacción .....	28
2.3.2	Conversión de fenantreno .....	30
2.3.3	Selectividad hacia productos hidrocraqueados. ....	33
2.3.4	Selectividad hacia moléculas cuyo craqueo produce butano de GLP.....	37
<b>2.4</b>	<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>41</b>
<b>3</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>44</b>
<b>4</b>	<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>45</b>
	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>46</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>50</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>52</b>

## LISTADO DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Resultados obtenidos de la prueba de reproducibilidad de las plantas I y II. .....	26
<b>Tabla 2.</b> Análisis de varianza para la conversión de fenantreno en ensayos de HCK. .....	31
<b>Tabla 3.</b> Efectos individuales para la conversión de fenantreno en ensayos de HCK. .....	32
<b>Tabla 4.</b> Resultados prueba LSD para la conversión de fenantreno en ensayos de HCK.....	33
<b>Tabla 5.</b> Análisis de varianza para la selectividad hacia productos hidrocraqueados en ensayos de HCK de fenantreno. ....	35
<b>Tabla 6.</b> Efectos del modelo estadístico <b>(a)</b> Individuales. <b>(b)</b> Interacción T-[CBZ]. <b>(c)</b> Interacción T-LHSV. ....	36
<b>Tabla 7.</b> Resultados prueba LSD para la selectividad hacia HCK.....	37
<b>Tabla 8.</b> Análisis de varianza de la selectividad hacia MPCPB.....	39
<b>Tabla 9.</b> Efectos de los diferentes niveles de temperatura y LHSV.....	40

<b>Tabla 10.</b> Resultados prueba LSD para la selectividad hacia la obtención de butano. .....	41
<b>Tabla 11.</b> Condiciones de reacciones preliminares.....	55
<b>Tabla 12.</b> Resultados obtenidos para la reacción sin catalizador.....	56
<b>Tabla 13.</b> Niveles de las variables para diseño de experimentos.....	59
<b>Tabla 14.</b> Puntos porcentuales de la distribución t.....	65
<b>Tabla 15.</b> Productos identificados.....	66
<b>Tabla 16.</b> Factores de respuesta obtenidos a partir de las curvas de calibración.	70
<b>Tabla 17:</b> Variables de entrada y salida del algoritmo de programación. ....	71
<b>Tabla 18.</b> Resultados de conversión de fenantreno en ensayos de HCK a diferentes niveles de T, LHSV y [CBZ]. ....	74
<b>Tabla 19.</b> Resultados de selectividad hacia productos hidrocraqueados en ensayos de HCK de fenantreno. ....	74
<b>Tabla 20.</b> Resultados de selectividad hacia moléculas cuyo craqueo produce butano. ....	74

## LISTADO DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Esquema de configuraciones más comunes de la etapa de hidro craqueo ejemplificada para el hidro craqueo de un gasóleo de vacío (VGO).....	17
<b>Figura 2.</b> Moléculas nitrogenadas básicas y no básicas refractarias a la etapa de hidrotratamiento [12].....	19
<b>Figura 3.</b> Cromatograma detallado de productos de reacción identificados (ver listado en el Anexo C). (a) Tiempo de retención de 7-21 min; (b) Tiempo de retención de 21-42 min.....	28
<b>Figura 4.</b> Esquema de reacción para el hidro craqueo de fenantreno. ....	29
<b>Figura 5.</b> Diagramas de caja y bigote para la conversión de fenantreno en función de: <b>(a)</b> Temperatura; <b>(b)</b> LHSV; y <b>(c)</b> [CBZ]. ....	30
<b>Figura 6.</b> Variación de la selectividad hacia productos hidro craqueados en función de: <b>(a)</b> Temperatura. <b>(b)</b> LHSV. <b>(c)</b> Concentración de carbazol. ....	34
<b>Figura 7.</b> Diagramas de caja y bigote para la selectividad hacia moléculas cuyo craqueo produce butano en función de: <b>(a)</b> Temperatura; <b>(b)</b> LHSV; y <b>(c)</b> [CBZ].	38
<b>Figura 8.</b> <b>a)</b> Planta semipiloto Catatest de hidro procesos I. <b>b)</b> Planta semipiloto Catatest de hidro procesos II .....	53

<b>Figura 9.</b> Posición vertical del reactor para ilustrar el llenado y empacado del lecho. .....	54
<b>Figura 10.</b> Cromatograma obtenido del análisis de muestra líquida de reacción sin catalizador. ....	56
<b>Figura 11.</b> Cromatograma de productos líquidos reacción con solo solvente.....	57
<b>Figura 12.</b> Supuesto de normalidad (a) y supuesto de varianza constante (b) para la conversión. ....	59
<b>Figura 13.</b> Supuesto de normalidad (a) y supuesto de varianza constante (b) para la selectividad hacia HCK. ....	60
<b>Figura 14.</b> Supuesto de normalidad (a) y supuesto de varianza constante (b) para la selectividad hacia moléculas cuyo craqueo produce butano. ....	60
<b>Figura 15.</b> Captura de pantalla de las variables de entrada del algoritmo en la hoja de Excel en la que se desarrolla <b>(a)</b> Muestra. <b>(b)</b> Carga. ....	72
<b>Figura 16:</b> Pantalla de la ejecución del programa para el tratamiento de los datos.....	73
<b>Figura 17:</b> Certificado de análisis de Ciclohexano.....	75
<b>Figura 18:</b> Certificado análisis de fenantreno. ....	76

## LISTADO DE ANEXOS

	Pág.
<b>ANEXO A. Ensayos preliminares.....</b>	<b>52</b>
<b>ANEXO B. Desarrollo estadístico del diseño experimental. ....</b>	<b>59</b>
<b>ANEXO C. Productos identificados.....</b>	<b>66</b>
<b>ANEXO D. Tratamiento de muestras y resultados. ....</b>	<b>70</b>
<b>ANEXO E. Resultados para los ensayos de reactividad.....</b>	<b>74</b>
<b>ANEXO F. Certificados de análisis .....</b>	<b>75</b>

## RESUMEN

**TÍTULO:** EFECTO DE INHIBICIÓN DEL CARBAZOL SOBRE EL HIDROCRAQUEO DE FENANTRENO\*.

**AUTOR:** NATALIA STEFANIA MEDINA MOLANO, JUAN SEBASTIÁN ROA PINTO\*\*.

**PALABRAS CLAVES:** Modelo estadístico, ANOVA, catalizador, hidroprocesos, nitrogenados no básicos, inhibidores.

### DESCRIPCIÓN:

La actual abundancia mundial de crudos pesados ha hecho de los hidroprocesos una tecnología necesaria para disminuir la alta concentración de heteroátomos (HDT) y además, incrementar la producción de fracciones líquidas (HCK). Dentro de estos heteroátomos existen moléculas nitrogenadas, que aun en bajas concentraciones, de 100 ppm de nitrógeno total, pueden afectar el desempeño de los catalizadores empleados en el hidrocrackeo. En este trabajo, se estudiaron los efectos inhibitorios del carbazol, molécula nitrogenada no básica, sobre el hidrocrackeo de fenantreno a diferentes temperaturas, concentraciones de carbazol y velocidades espaciales, empleando un catalizador NiMo/( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Zeolita-HY). Para este propósito, se implementó un diseño de experimentos de tipo factorial 3<sup>3</sup> no replicado. Los resultados de los ensayos mostraron que bajo las condiciones estudiadas, el carbazol no afecta la conversión total. Mientras que el efecto de la temperatura y la velocidad espacial es consistente con un régimen cinético. Por otro lado, al aumentar la concentración de carbazol se observa que el catalizador presenta un bajo desempeño en HCK, lo anterior se vio reflejado en la disminución de productos de interés como tetralina y naftaleno. Se planteó un esquema de reacción el cual permitió establecer la ruta que favorece la obtención de butano, el cual compone en mayor proporción el GLP. Adicionalmente, se detectó que no solo las variables de entrada influyen en la obtención de productos más livianos, sino también la interacción de la T con la LHSV y la T con la [CBZ]. Estos resultados aportan una base experimental para el desarrollo de un estudio cinético que además permitirá entender la interacción entre las variables.

---

\* Trabajo de grado.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Ph.D. Víctor Gabriel Baldovino Medrano. Codirector Ing. Carlos Mauricio Celis Cornejo.

## ABSTRACT

**TITLE:** EFFECT OF CARBAZOL INHIBITION ON PHENANTHRENE HYDROCRACKING\* .

**AUTHOR:** NATALIA STEFANIA MEDINA MOLANO, JUAN SEBASTIÁN ROA PINTO\*\* .

**KEYWORDS:** Statistical model, ANOVA, catalyst, hydroprocess, non-basic nitrogen, inhibitors.

### **DESCRIPTION:**

Due to the global increase in the production of heavy crude oil, hydroprocess has emerged as an important technology to decrease the concentration of heteroatoms (HDT) within this feedstock. And, also to enhance the production of the desired liquid fractions (HCK). Within heteroatoms there are nitrogen molecules, which even at low concentrations; i.e. less than 100 ppm, could significantly affect the catalytic performance in hydrocracking. We studied the inhibitory effects of carbazole, which is a non-basic nitrogen containing molecule, on the hydrocracking of phenanthrene over a NiMo/( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+HY-Zeolite) catalyst at different temperatures, carbazole concentrations and liquid hourly space velocities. For such a purpose a full factorial 3<sup>3</sup> mono-replicated design was implemented. Catalytic results showed that under these conditions carbazole did not affect the conversion of phenanthrene. The measured the statistical effects of temperature and space velocity were found to be consistent with performing the tests under a kinetic regime. On the other hand, increasing the carbazole concentration shows that the catalyst has a low performance in HCK, this was reflected in the decrease of products of interest such as tetralin and naphthalene. A reaction scheme was proposed which allowed to establish the route that favors the production of butane, which compounds the biggest proportion of the GLP. Additionally, it was determined that not only the input variables influence the production of lighter products, but also the interaction of T with LHSV and T with [CBZ]. These results provide an experimental basis for the development of a kinetic study that will also allow an understanding of the interaction between the variables.

---

\* Bachelor Thesis.

\*\* Physic-chemist Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director Ph.D. Víctor Gabriel Baldovino Medrano. Co-directors Ing. Carlos Mauricio Celis Cornejo.

## INTRODUCCIÓN

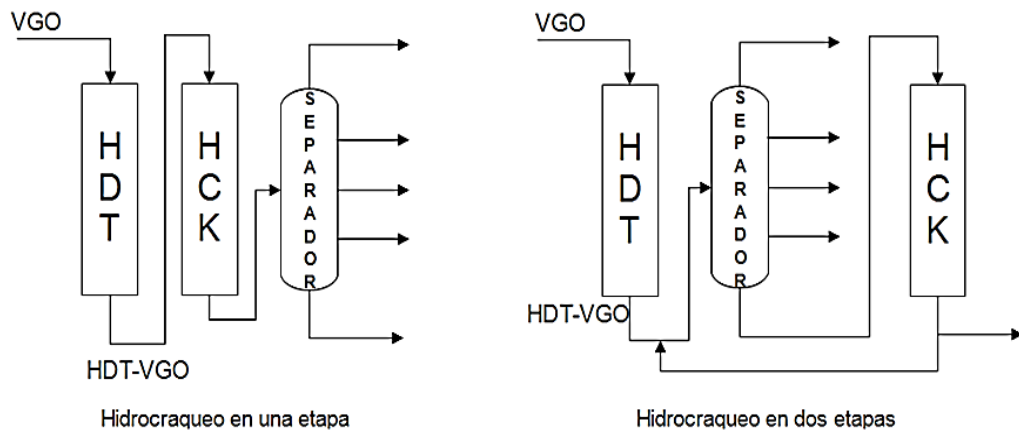
La **gravedad API**, por sus siglas en inglés; American Petroleum Institute, es una medida de densidad que, precisa cuán pesado o liviano es un crudo en comparación con el agua a temperaturas iguales. Por ejemplo, gravedades API superiores a 10 implican que el crudo es más liviano que el agua [1]. Existe una relación inversa entre la disminución de la gravedad API y la cantidad de heteroátomos (azufre y nitrógeno, en gran proporción) y aromáticos presentes en los crudos [2]. Lo anterior permite inferir que entre más pesado es un crudo, más contenido de heteroátomos tiene. Los óxidos generados por estos compuestos durante su combustión son altamente nocivos no sólo para la salud sino para el medio ambiente. Es por esto que se han emitido regulaciones cada vez más estrictas que controlan la cantidad de estas sustancias presentes en los combustibles [3,4].

Con la disminución progresiva de las reservas de crudos livianos, el desarrollo de un mercado enfocado en el procesamiento de crudos pesados se ha convertido en una prioridad para la industria de la refinería mundial, en especial para las industrias suramericanas donde se encuentra el 47,5% de estas reservas [1]. En Colombia se proyecta la implementación de dos unidades de hidrocraqueo; una en la refinería de Barrancabermeja y otra en la de Cartagena con el fin de procesar crudos cada vez más pesados [5]. El hidrocraqueo (HCK, por sus siglas en inglés) se ha convertido en parte fundamental de las refinerías y su objetivo es aumentar la cantidad de fracciones líquidas más livianas; combustibles y lubricantes [6]. Durante el HCK, las moléculas de alto peso molecular se rompen para formar compuestos más livianos. Así mismo, y ya que la reacción ocurre en presencia de un catalizador y bajo una atmósfera de hidrógeno a altas presiones, se dan simultáneamente reacciones de hidrogenación (HID), hidrosulfuración (HDS) e hidrosnitrogenación (HDN). Esto gracias a que los catalizadores empleados son bifuncionales; i.e. poseen una

función para la hidrogenólisis e hidrogenación de las moléculas; que ocurre generalmente en la fase metálica, y una función ácida que promueve el rompimiento molecular o craqueo [7].

En la figura 1 se muestran las dos configuraciones más comunes de un proceso de HCK, que son: en una y dos etapas. En el HCK de una etapa, las fracciones pesadas; como los gasóleos de vacío (VGOs) o los gasóleos de coquización pesados (HCGOs), se someten previamente a una etapa de hidrotratamiento (HDT) para luego ser alimentadas directamente al reactor de HCK. La configuración de dos etapas se caracteriza porque justo después del HDT hay una etapa de separación en la que se obtiene una fracción pesada que es alimentada al reactor de HCK. Esta última configuración presenta una ventaja al retirar en el separador gases de HDN y HDS; amoníaco y sulfuro de hidrógeno, respectivamente, los cuales afectan negativamente los catalizadores de HCK [8].

**Figura 1.** Esquema de configuraciones más comunes de la etapa de hidro craqueo ejemplificada para el hidro craqueo de un gasóleo de vacío (VGO).

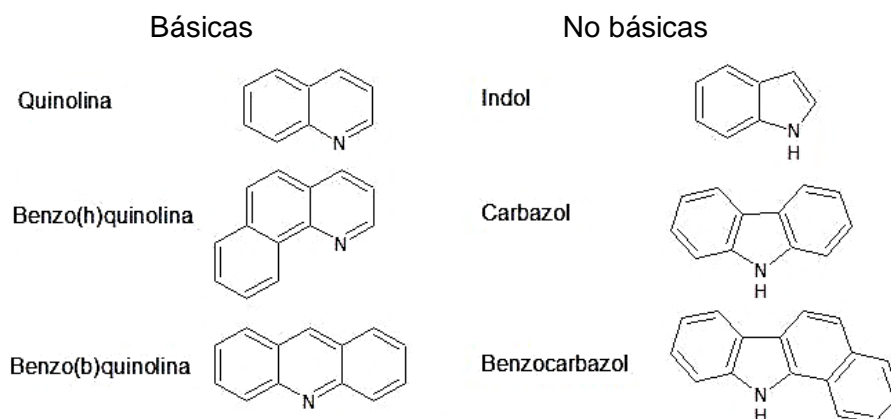


El HDT se usa para retirar la mayor cantidad de contaminantes, así como para mejorar las características de las cargas que serán sometidas al HCK. Generalmente, se emplean catalizadores sólidos en presencia de altas presiones de hidrógeno [6]. La hidrogenólisis de los enlaces C-S y C-N elimina las impurezas de azufre y nitrógeno, mientras que el craqueo rompe los enlaces C-C [7]. Sin embargo, la selectividad de estos procesos debe ir encaminada hacia un incremento en la producción de fracciones livianas, previniendo en lo posible el craqueo excesivo de las moléculas que conllevan a la formación de gases [9].

La presencia de heterociclos y heteroátomos afecta en gran medida el desempeño de los catalizadores de HCK. En particular, la presencia de compuestos nitrogenados tiende a envenenar los catalizadores [10]. Los nitrogenados pueden ser orgánicos o inorgánicos. Los orgánicos, denominados órgano-nitrogenados, se clasifican en básicos y no básicos [2]. El envenenamiento de los catalizadores de HCK ocurre porque los sitios ácidos del catalizador son neutralizados por la presencia de los compuestos básicos [2,10].

Kekäläinen *et al.* [11] caracterizaron moléculas órgano-nitrogenadas presentes en un VGO hidrotratado y otro sin hidrotratar con el fin de determinar cuáles especies son refractarias al hidrotratamiento. Detectaron mayormente moléculas no básicas, mostrando que las especies básicas eran más fáciles de remover (ver figura 2).

**Figura 2.** Moléculas nitrogenadas básicas y no básicas refractarias a la etapa de hidrotratamiento [12].



Wiwel *et al.* [12] hallaron que los compuestos nitrogenados no básicos detectados en mayor abundancia en el VGO hidrotratado fueron los carbazoles y benzocarbazoles. De esta manera, las moléculas nitrogenadas no básicas como el carbazol (CBZ), se convierten en foco de interés, ya que no es claro cómo estas especies afectan el comportamiento catalítico en hidrocrqueo [13].

En este orden de ideas, el objetivo de este trabajo de investigación fue evaluar el efecto que ejerce una molécula nitrogenada no básica, carbazol, sobre el hidrocrqueo de fenantreno efectuado en presencia de un catalizador bifuncional de tipo comercial variando las condiciones de temperatura, concentración de carbazol ([CBZ]) y velocidad espacial (LSHV). Se seleccionó el fenantreno como molécula modelo en la carga en representación de los compuestos poliaromáticos presentes en cargas de HCK [14]. Se planteó un diseño de experimentos de tipo factorial  $3^3$  no replicado para evaluar el efecto de las variables antes enunciadas sobre la reactividad catalítica. La elección de este diseño se hizo teniendo en cuenta que permite la estimación de posibles efectos combinados (i.e. interacciones) de las variables estudiadas. Por otra parte, como del HCK resulta el denominado Gas

Licuado del Petróleo (GLP); que se usa como carburante automovilístico con una composición en propano y butano del 30% y 70% en peso, respectivamente [15], se analizó el efecto de las variables estudiadas hacia la obtención de butano (molécula que se encuentra en mayor proporción en el GLP).

En general, un análisis estadístico de los resultados obtenidos evidenció que, bajo condiciones típicas del proceso, la concentración de carbazol ([CBZ]), no afecta la conversión total de fenantreno, pero sí la selectividad hacia diferentes productos de interés como: naftaleno, tetralina y butano. Este resultado apunta hacia el papel que tienen los nitrogenados no básicos en el proceso de HCK. Finalmente, los resultados obtenidos sirven como base para estudios cinéticos del efecto de inhibición de estos compuestos; problema que, hasta donde sabemos, aún no ha sido abordado rigurosamente.

# 1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

## 1.1 ENSAYOS PRELIMINARES

Se efectuaron ensayos preliminares para acondicionar y verificar el buen funcionamiento del montaje para la realización de las pruebas catalíticas. Se trató en específico de la planta semipiloto Catatest de hidroprocesos I; ubicada en el CICAT, laboratorio 105 del EDI, sede UIS Guatiguará. Se determinó la zona isotérmica del reactor para ubicar el lecho catalítico en ella. Así mismo, se realizaron ensayos: (i) En ausencia de catalizador para descartar contribuciones en la actividad por causa del craqueo térmico y (ii) Con solo solvente para verificar su estabilidad en reacción. Los detalles experimentales de estos ensayos se encuentran en el Anexo A.

## 1.2 DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS

Se realizó un diseño factorial  $3^3$  con una única réplica. La planeación y ejecución del diseño se hizo teniendo en cuenta los resultados de los ensayos preliminares y de acuerdo a la evidencia sobre procesos de HCK presentada en la literatura [5,9]. Para el diseño, se siguieron los principios estadísticos básicos de este tipo de metodología [16]. Se variaron la temperatura, velocidad espacial y [CBZ] así:  $T = 623, 638$  y  $653$  K,  $LHSV = 1,3, 1,8$  y  $2,2$   $h^{-1}$  y  $[CBZ] = 0, 8$  y  $36$  ppm. La tabla de diseño del experimento se puede consultar en el Anexo B. Para el análisis de los datos obtenidos, se realizaron: un análisis estadístico descriptivo y un análisis de varianza (ANOVA). Este último permite detectar efectos estadísticamente significativos de las variables principales ( $T$ ,  $LHSV$ ,  $[CBZ]$ ) y de sus interacciones dobles y triple. Los cálculos del ANOVA se realizaron de acuerdo a la metodología planteada por M. Yang [17]. El error tipo I considerado fue del 5% ( $\alpha = 0.05$ ). El modelo estadístico planteado para los datos obtenidos es:

$$Y_{ijk} = \mu_0 + (\tau_T)_i + (\tau_{[CBZ]})_j + (\tau_{LHSV})_k + (\tau_{T-[CBZ]})_{i,j} + (\tau_{T-LHSV})_{i,k} \\ + (\tau_{[CBZ]-LHSV})_{j,k} + (\tau_{T-[CBZ]-LHSV})_{i,j,k} + \varepsilon_{ijk}$$

Donde,  $\mu_0$  es la media poblacional global;  $(\tau_T)_i$ , es el efecto del  $i$ -ésimo nivel de la temperatura;  $(\tau_{[CBZ]})_j$  es el efecto del  $j$ -ésimo nivel de la concentración de carbazol;  $(\tau_{LHSV})_k$  es el efecto del  $k$ -ésimo nivel de la velocidad espacial;  $(\tau_{T-[CBZ]})_{i,j}$ ,  $(\tau_{T-LHSV})_{i,k}$ ,  $(\tau_{[CBZ]-LHSV})_{j,k}$  y  $(\tau_{T-[CBZ]-LHSV})_{i,j,k}$  son los efectos de las interacciones dobles y triple, respectivamente, y  $\varepsilon_{ijk}$  es el error experimental. Los supuestos del modelo son: (i) El error  $\varepsilon_{ijk}$  se distribuye de manera normal; (ii) La varianza del error es constante. El detalle del desarrollo estadístico se encuentra en el Anexo B.

### 1.3 ENSAYOS CATALÍTICOS

Las plantas semipiloto Catatest de hidroprocesos I y II del CICAT-UIS se usaron según su disponibilidad luego de verificar la reproducibilidad de las medidas realizadas en ellas. Las plantas permiten operar a presiones hasta de 10,4 MPa y temperaturas de hasta 773 K. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de lecho empacado utilizando 0,15 g de catalizador de NiMo/( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Zeolita HY) (ver anexo A). Para los ensayos, el catalizador se secó durante 1 h bajo un flujo de nitrógeno (Linde Gas, grado 5,0) de  $6 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/h, bajo presión atmosférica y a una temperatura de 393 K. Seguidamente, se sulfuró el catalizador durante 4 h bajo un flujo de hidrógeno (Cryogas, grado 5,0) de  $6,3 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/h, presión atmosférica y una temperatura de 693 K. Se hicieron circular  $2 \times 10^{-5}$  m<sup>3</sup>/h de una carga de activación que consiste en una mezcla de 10,6 %p/p de dimetildisulfuro (Merck, 99%) en ciclohexano (Sigma-Aldrich, 99,8%). Finalmente, se llevó a cabo la reacción bajo las siguientes condiciones: flujo de carga de  $2 \times 10^{-5}$  m<sup>3</sup>/h, flujo de H<sub>2</sub> =  $9,78 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/h y una presión de 6,9 MPa. Todos los ensayos catalíticos fueron realizados hasta obtener una variación menor al 10% en la conversión asumiendo de esta forma que

se alcanzó el estado estable (aprox. 5 h). La mezcla de reacción se preparó teniendo en cuenta las concentraciones de fenantreno (Sigma-Aldrich, 98%) y carbazol (Merck, 99%) asumidas en el diseño experimental. La mezcla se mantuvo agitación constante hasta el momento de ser alimentada, de esta manera se garantizó que se tratara de una mezcla homogénea.

**1.3.1 Identificación y cuantificación de productos de reacción.** La identificación de los productos de reacción se llevó a cabo mediante GC acoplado a espectrometría de masas (GC-MS). El equipo cuenta con una columna HP-1. Las muestras se diluyeron en ciclohexano usando una relación 1:10 antes de su inyección. Se empleó un tiempo de retardo del solvente de 12 min y un intervalo de detección de 15 a 350 Da. El método de análisis consistió en una rampa de calentamiento del horno de 5°C/min desde 90°C hasta una temperatura de 230°C, manteniendo esta temperatura por 14 min. Se usó helio (Cryogas, grado 5,0) como gas de arrastre. Con esto se logró la identificación de los productos hidrocraqueados; que corresponden al rompimiento de la molécula de fenantreno y sus derivados hidrogenados. Con esta identificación se planteó una posible ruta de reacción y se evaluaron selectividades hacia productos hidrogenados, hidrocraqueados y moléculas cuyo craqueo produce productos gaseosos de valor como butano. En el Anexo C se pueden ver todos los productos identificados. La cuantificación de los productos de reacción se hizo por cromatografía de gases. Se usó un equipo HP 6890 provisto con detector de ionización de flama y con una columna HP-1 (Agilent, 100 m x 0,25 mm x 0,5 µm). Aquí también se usó helio como gas de arrastre. Se usó la misma rampa de calentamiento presentada antes para la identificación de productos.

## 1.4 EXPRESIÓN DE RESULTADOS

Se programó una Macro de Excel que asigna y cuantifica los productos de acuerdo a los tiempos de retención obtenidos mediante GC-MS, y a los factores de respuesta de las curvas de calibración hechas para algunos productos, con las áreas calculadas por cromatografía. Además, la Macro calcula la conversión y selectividad hacia HCK, HDA y precursores de butanos. La concentración de los productos de reacción se expresó en términos de porcentajes máscicos. La actividad catalítica se expresó en función de la conversión de fenantreno según la ecuación (1):

$$\%C = \frac{\%p/p_F \text{ inicial} - \%p/p_F \text{ final}}{\%p/p_F \text{ inicial}} * 100 \quad (1)$$

Donde,  $\%p/p_F$  es el porcentaje en peso inicial y final de fenantreno. Las selectividades hacia productos hidrocraqueados, hidrogenados y precursores de butanos fueron determinadas con las ecuaciones (2), (3) y (4):

$$\%S_{HCK} = \frac{\sum_{i=1}^k \%p/p_{\text{Productos}_{HCK}}}{\sum_{i=1}^n \%p/p_{\text{Productos}_{TOTAL}} - \%p/p_{\text{Fenantreno}}} * 100 \quad (2)$$

$$\%S_{HDA} = \frac{\sum_{i=1}^k \%p/p_{\text{Productos}_{HDA}}}{\sum_{i=1}^k \%p/p_{\text{Productos}_{TOTAL}} - \%p/p_{\text{Fenantreno}}} * 100 \quad (3)$$

**donde**  $\%p/p =$  porcentaje peso a peso

$$\%S_{MPCB} = \frac{\sum_{i=1}^k \%P/p_{MPCPB}}{\sum_{i=1}^k \%P/p_{MPCPB} + \sum_{i=1}^k \%P/p_{MPCPE}} * 100 \quad (4)$$

Donde,  $\%P/p_{MPCPB}$  es el porcentaje peso a peso de moléculas producto del craqueo de precursores de butano (MPCPB) y  $\%P/p_{MPCPE}$  es el porcentaje peso a peso de moléculas producto del craqueo de precursores de etano (MPCPE).

Por otra parte, la Macro también desarrolla el balance de masa de carbono tomando las moles iniciales ( $C_{inicial}$ ) menos las moles finales correspondientes a los productos líquidos identificados ( $C_{final}$ ). De esta manera, se determina la pérdida gaseosa para cada reacción. Los detalles de la Macro y su ejecución se pueden ver en el Anexo D.

## 2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 2.1 PRUEBAS PRELIMINARES

**2.1.1 Reproducibilidad de los ensayos catalíticos.** Los resultados de la prueba de reproducibilidad se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1.** Resultados obtenidos de la prueba de reproducibilidad de las plantas I y II.

	PLANTA II	PLANTA I	Desviación Estándar
% Conversión	79,8	82,5	1,9
% Selectividad HID	43,7	47,9	2,9
%Selectividad HCK	56,3	52,1	2,9

Luego de alcanzar la estabilidad de cada una de las reacciones, se obtuvieron los valores de conversión y las selectividades hacia productos de HDA y HCK (tabla 1). Dado que las medias son cercanas y la desviación estándar (*Desvest*) toma valores pequeños, puede afirmarse que los ensayos catalíticos son reproducibles.

**2.1.2. Reacción en ausencia de catalizador.** Para la reacción en ausencia de catalizador (ver cromatograma en anexo A, figura 10), se detectó el solvente ciclohexano y algunos de sus isómeros e impurezas como el metil-ciclohexano los cuales presentaron baja intensidad de pico. Por ende, se consideró que estos compuestos no contribuyen significativamente al balance de masa [14]. Con un tiempo de retención (TR) de 32 min, se detectó el hexadecano; que corresponde al estándar interno de cromatografía y más adelante los productos de la hidrogenación parcial del fenantreno 9,10-dihidrofenantreno y 1,2,3,4-tetrahidrofenantreno con tiempos de retención de 35,3 min y 36,8 min, respectivamente. Finalmente, se

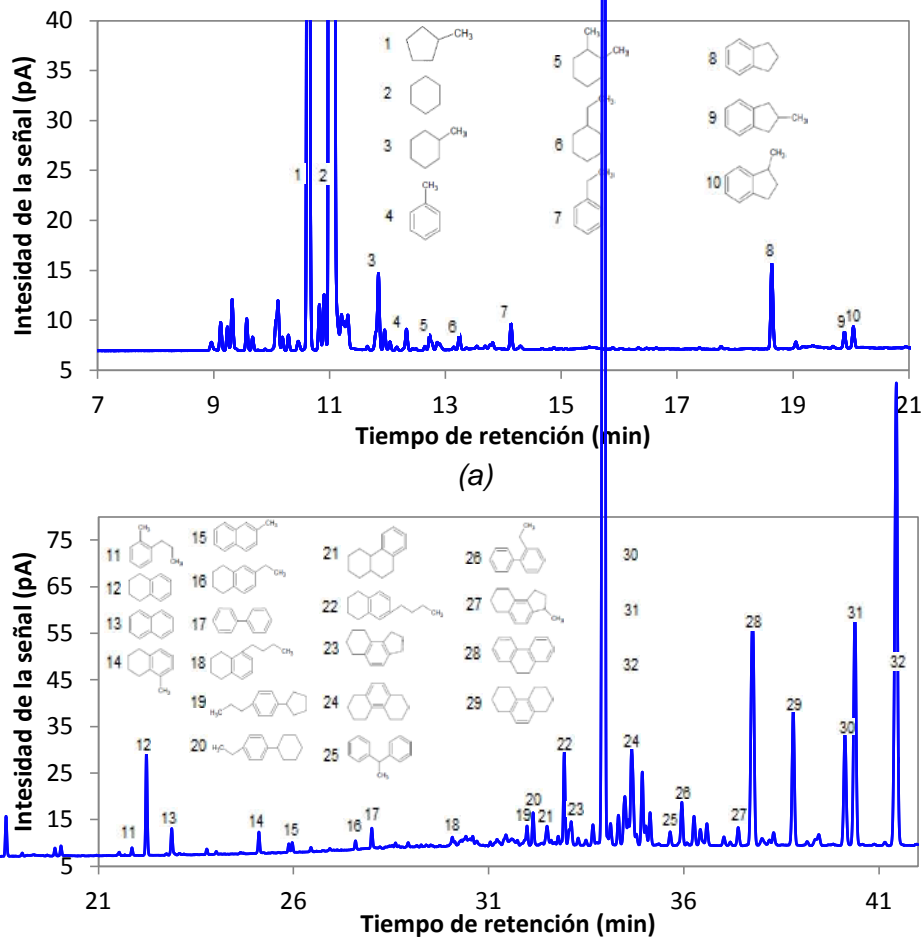
detectó el fenantreno con un TR de 38,7 para el cual se obtuvo una conversión de 5,2%. En general, no se hallaron productos provenientes del craqueo térmico, ni del hexadecano, ni del fenantreno.

**2.1.3. Reacción de estabilidad del solvente.** En la prueba de reactividad del solvente en presencia del catalizador se obtuvo una conversión del 5,3%. Los productos que se detectaron fueron: metilciclopentano (isómero del solvente), ciclohexano, y hexadecano (estándar interno). Estos productos corresponden al 98%p/p, mientras que el 2% restante corresponde a moléculas menor o igual a C5. En este sentido, aunque el solvente se isomeriza, no se craquea de manera significativa a las condiciones de las pruebas catalíticas. El cromatograma obtenido del análisis de muestra líquida de reacción sin catalizador se puede ver en Anexo A, figura 11.

## **2.2 IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS DE REACCIÓN.**

La figura 3 muestra un cromatograma representativo de las reacciones llevadas a cabo. En particular, éste corresponde a la reacción realizada a 655K, 1,3h<sup>-1</sup> y 0 ppm de carbazol. Los resultados del análisis GC-MS permitieron la identificación del 99,5%p/p de los productos detectados. El listado en detalle de los productos identificados se encuentra en el Anexo C. Por otra parte, dado que en el análisis sólo se tuvieron en cuenta los productos líquidos, se realizó un balance de masa de carbono. Con este se obtuvo que la pérdida gaseosa es aproximadamente del 20,5% para esta reacción, con un intervalo de confianza del 95% para la media tal que:  $17,3 \leq \mu_{mc} \leq 23,7\%$ . En el anexo D se puede ver como la Macro de Excel elaborada desarrolla el balance de masa y halla la pérdida gaseosa para cada reacción.

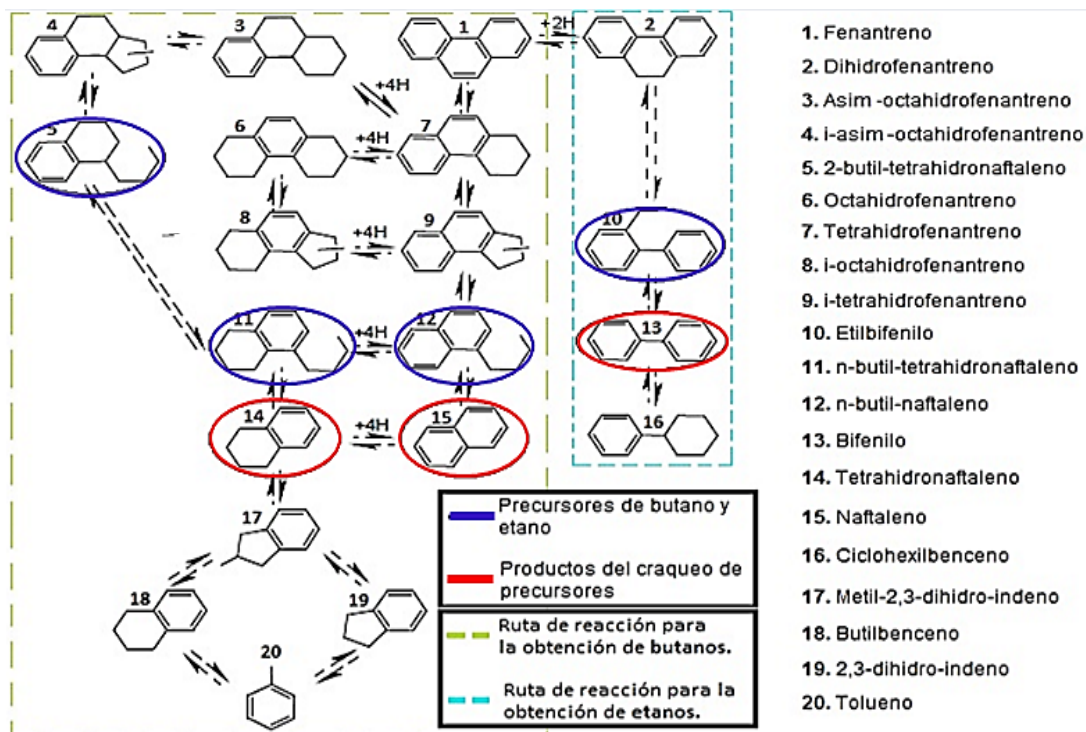
**Figura 3.** Cromatograma detallado de productos de reacción identificados (ver listado en el Anexo C). (a) Tiempo de retención de 7-21 min; (b) Tiempo de retención de 21-42 min.



## 2.3 ENSAYOS DE HIDROCRaqueo DE FENANTRENO

**2.3.1 Esquema de reacción.** Con base en la identificación de productos, se planteó el esquema de reacción mostrado en la figura 4. Hay dos rutas de reacción principales: una que inicia con la hidrogenación de los anillos externos de la molécula y que conlleva a la formación de butanos y otra derivada de la hidrogenación del anillo intermedio que conlleva a la formación de etanos.

**Figura 4.** Esquema de reacción para el hidrocrackeo de fenantreno.

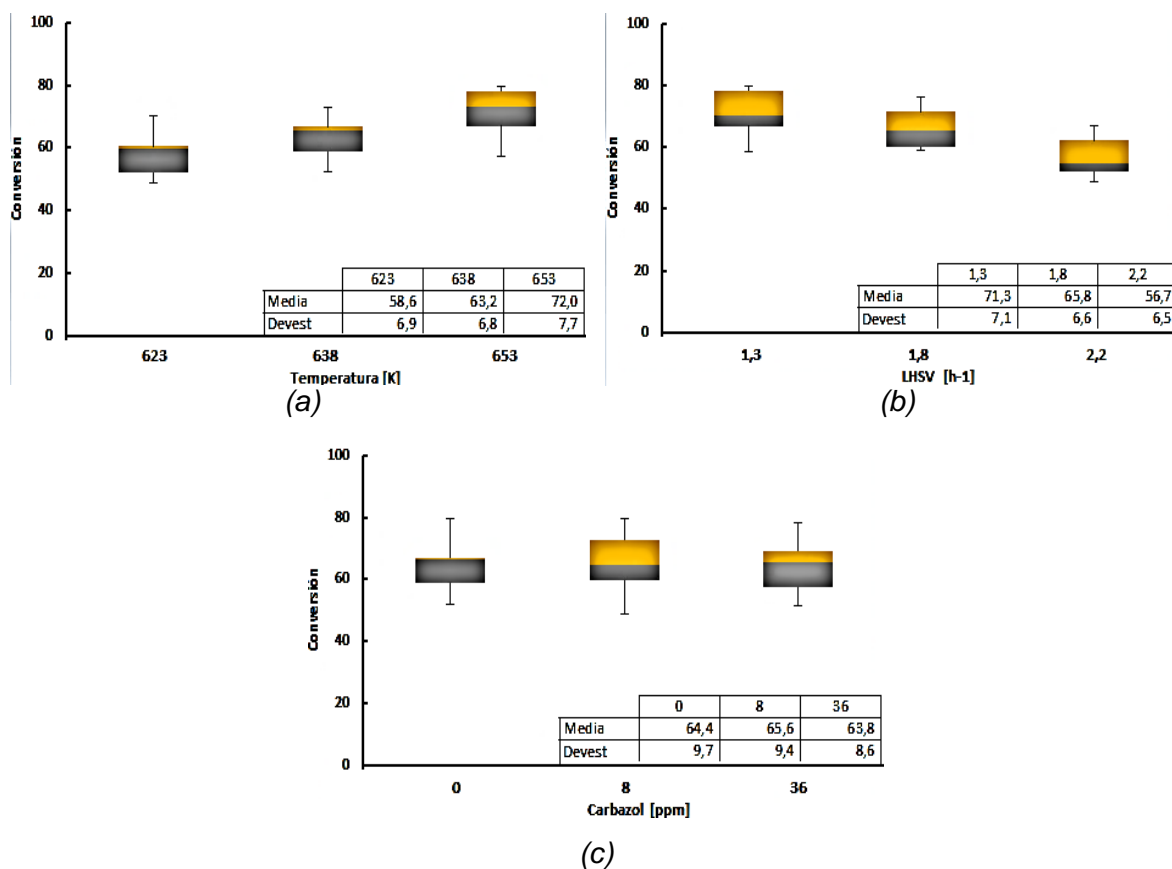


Una de las rutas que se propone para el hidrocrackeo de fenantreno (1) según la numeración adoptada en la figura 4, comienza con una hidrogenación de anillos terminales obteniéndose tetrahidrofenantreno (7). El siguiente paso es la isomerización de los anillos terminales saturados de la cual se obtiene i-asim-octahidrofenantreno (4), i-octahidrofenantreno (8) e i-tetrahidrofenantreno (9). Luego de la isomerización, sigue la apertura del anillo obteniéndose estructuras con una cadena lateral butil, como el 2-butil-tetrahidronaftaleno (5), n-butil-tetrahidronaftaleno (11) y n-butil-naftaleno (12). Finalmente, la dealquilación de estas estructuras produce tetrahidronaftaleno (14), naftaleno (15) y butano gaseoso. La otra ruta de reacción que se propone tiene que ver con la hidrogenación de anillos intermedios. Como se ve en la figura anterior, esta ruta lleva a la formación de etano; gas que en el proceso carece de interés comercial. Dado que las moléculas en primera instancia se hidrogenan y posteriormente se rompen, se espera un comportamiento inverso entre las selectividades hacia productos HCK y HDA.

**2.3.2 Conversión de fenantreno.** Las conversiones de fenantreno obtenidas durante los ensayos catalíticos se muestran en el Anexo E. A partir de estos datos se elaboraron diagramas de caja y bigote que permiten una descripción estadística de los resultados.

La figura 5 muestra los diagramas de caja y bigotes para la conversión versus: **5(a)** temperatura, **5(b)** LHSV y **5(c)** [CBZ], en ellos se especifica la media y la desviación estándar (*Devest*) para cada nivel.

**Figura 5.** Diagramas de caja y bigote para la conversión de fenantreno en función de: **(a)** Temperatura; **(b)** LHSV; y **(c)** [CBZ].



Los efectos de la temperatura y la velocidad espacial sobre la conversión parecen ser evidentes, lo cual tiene sentido considerando que estos dos parámetros afectan la cinética intrínseca de la reacción y que la temperatura afecta además el equilibrio termodinámico. En este sentido, aumentar la temperatura favorece la velocidad de reacción, lo que se refleja en un incremento de la conversión. Por otro lado, el aumento de la velocidad espacial implica un menor tiempo de contacto y consecuentemente disminuye la conversión. Puede apreciarse en la figura 5c que la presencia de carbazol aparentemente no tiene un efecto significativo sobre la conversión del fenantreno.

**Tabla 2.** Análisis de varianza para la conversión de fenantreno en ensayos de HCK.

Fuente de variación	Sumas de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F <sub>0</sub>	Valor- p	Significancia estadística
A=Temperatura	835,29	2	417,65	27,76	6,27E-06	Sí
B=[Carbazol]	14,60	2	7,30	0,49	6,24E-01	No
C=LHSV	967,29	2	483,64	32,15	2,48E-06	Sí
AB	1,56	1	1,56	0,10	9,02E-01	No
AC	4,71	1	4,71	0,31	7,35E-01	No
BC	0,31	1	0,31	0,02	9,80E-01	No
ABC	19,35	1	19,35	1,29	3,03E-01	No
Error	240,68	16	15,04			
TOTAL	2083,80	26				

Para corroborar la significancia estadística de las tendencias arriba descritas, se realizó un análisis de varianza de los datos recolectados. El mismo análisis permitió también detectar la posible presencia de efectos ligados a la interacción de las variables estudiadas. La tabla 2 muestra los resultados obtenidos.

Los resultados del ANOVA corroboran lo mostrado en la figura 5. Para la temperatura y la velocidad espacial se encontraron valores-p de  $6,27 \times 10^{-6}$  y  $2,48 \times 10^{-6}$ , respectivamente, los cuales están por debajo del error tipo I admitido ( $\alpha = 0.05$ ). Lo anterior indica que estas variables tienen un efecto significativo sobre la conversión. Por el contrario, para la concentración de carbazol se encontró un valor-

p de 0,624 lo que sugiere que ésta no tiene un efecto estadísticamente significativo en la conversión de fenantreno. Igualmente, los efectos combinados de temperatura y concentración de carbazol, velocidad espacial y concentración de carbazol y el efecto triple de T-[CBZ]-LHSV no presentaron significancia estadística. Es importante señalar que el hecho que no exista una interacción significativa entre la temperatura y la velocidad espacial va acorde a la ausencia de limitaciones difusionales y de transporte de calor [18]. Para validar los supuestos de normalidad y varianza constante del modelo estadístico planteado en el ANOVA, se hizo un análisis de residuales que permitió establecer su cabal cumplimiento (ver Anexo B). Teniendo en cuenta lo anterior, el modelo estadístico que describe la conversión de fenantreno en función de los efectos estadísticamente significativos de las variables estudiadas se expresa como:

$$Y_{ijk} = \mu_0 + (\tau_T)_i + (\tau_{LHSV})_k + \varepsilon_{ijk}$$

Donde,  $\mu_0$  es la media poblacional que se estima a partir de la media global de los datos del experimento en 64,6;  $\tau_T$  es el efecto de la temperatura;  $\tau_{LHSV}$  es el efecto de la LHSV y  $\varepsilon_{ijk}$  es el error experimental. La tabla 3 muestra los valores que toman estos efectos individuales. En general, el modelo es lineal respecto a los efectos de la temperatura y la velocidad espacial; condición típica de experimentos hechos bajo régimen cinético.

**Tabla 3.** Efectos individuales para la conversión de fenantreno en ensayos de HCK.

$(\tau_T)_{623}$	-6,02	$(\tau_{LHSV})_{1,3}$	6,67
$(\tau_T)_{638}$	-1,37	$(\tau_{LHSV})_{1,8}$	1,18
$(\tau_T)_{653}$	7,39	$(\tau_{LHSV})_{2,2}$	-7,85

Adicionalmente, se realizó una prueba LSD (tabla 4), la cual permite encontrar los pares de medias significativamente diferentes y estimar a qué condiciones se obtiene estadísticamente una mayor conversión [16].

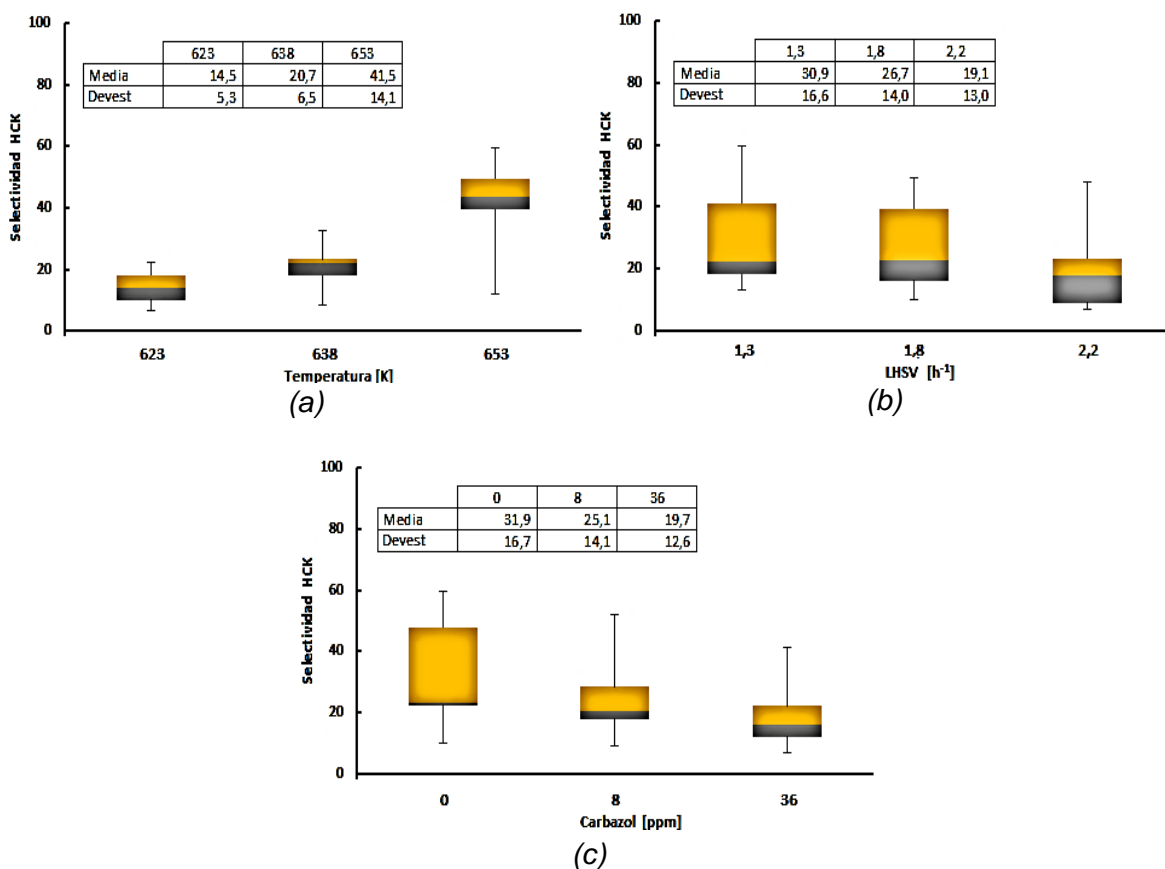
**Tabla 4.** Resultados prueba LSD para la conversión de fenantreno en ensayos de HCK.

Variable	Niveles	Casos	Media	Contraste	Diferencia	LSD	Significativo
T1	623	27	58,57	T1-T2	4,66	6,71	No
T2	638	27	63,23	T1-T3	13,42	6,71	Sí
T3	653	27	71,99	T2-T3	8,76	6,71	Sí
LHSV 1	1,3	27	71,26	LHSV 1- LHSV 2	5,49	6,71	No
LHSV 2	1,8	27	65,77	LHSV 1- LHSV 3	14,52	6,71	Sí
LHSV 3	2,2	27	56,75	LHSV 2- LHSV 3	9,03	6,71	Sí
[CBZ] 1	0	27	64,37	[CBZ] 1 - [CBZ] 2	1,22	6,71	No
[CBZ] 2	8	27	65,59	[CBZ] 1 - [CBZ] 3	0,54	6,71	No
[CBZ] 3	36	27	63,83	[CBZ] 2 - [CBZ] 3	1,76	6,71	No

La prueba LSD indicó que hay una diferencia significativa entre las medias de las temperaturas T1 y T3, T2 y T3, LHSV 1 y LHSV 3 y LHSV 2 y LHSV 3. Con esto se puede decir que las mejores condiciones para obtener una mayor conversión son: T3=653 K y LHSV=1,3 h<sup>-1</sup> dado que tienen una media mayor.

**2.3.3. Selectividad hacia productos hidrocraqueados.** En el Anexo E se pueden ver los resultados para la selectividad hacia productos hidrocraqueados en la reacción de HCK de fenantreno. La figura 6 muestra los diagramas de caja y bigotes para la selectividad hacia productos de HCK respecto a: 6a) temperatura, 6b) LHSV y 6c) [CBZ].

**Figura 6.** Variación de la selectividad hacia productos hidrocraqueados en función de: **(a)** Temperatura. **(b)** LHSV. **(c)** Concentración de carbazol.



La masa de los productos hidrocraqueados se calculó considerando la totalidad de los productos cuantificados por GC menos la masa correspondiente a los productos de hidrogenación parcial de fenantreno: 1,2,3,4-tetrahidrofenantreno, 9,10-dihidrofenantreno, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofenantreno y 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahidrofenantreno (asim-octahidrofenantreno). Los efectos de las tres variables estudiadas son notorios. A temperaturas altas se favoreció la selectividad hacia productos de HCK. Mientras tanto, el aumento de la LHSV disminuye la selectividad hacia el HCK, siendo este efecto más notorio a altas velocidades espaciales. Por otro lado, es posible apreciar en la figura 6c) un efecto de la concentración de carbazol sobre la selectividad. En particular, el aumento en [CBZ] parece

desfavorecer la selectividad hacia HCK. Por consiguiente, aunque se encontró que el carbazol no influye en la actividad catalítica parece ser que sí afecta apreciablemente la selectividad hacia HCK en el proceso.

Para evaluar de manera rigurosa la significancia estadística de las variables principales de estos experimentos y de sus posibles efectos combinados, se hizo un ANOVA usando como variable respuesta la selectividad hacia HCK (tabla 5).

**Tabla 5.** Análisis de varianza para la selectividad hacia productos hidrocraqueados en ensayos de HCK de fenantreno.

Fuente de variación	Sumas de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Valores $F_0$	Valores P	Significancia estadística
A=Temperatura	3610,55	2	1805,27	70,18	1,20E-08	Sí
B=[Carbazol]	674,85	2	337,42	13,12	4,24E-04	Sí
C=LHSV	641,17	2	320,59	12,46	5,46E-04	Sí
AB	210,84	1	210,84	8,20	3,54E-03	Sí
AC	217,06	1	217,06	8,44	3,15E-03	Sí
BC	67,68	1	67,68	2,63	1,03E-01	No
ABC	39,32	1	39,32	1,53	2,47E-01	No
Error	411,60	16	25,73			
TOTAL	5873,06	26				

Los resultados del ANOVA comprueban la significancia estadística de los efectos de la temperatura, la LHSV y la concentración de carbazol sobre la selectividad hacia HCK. Aumentar la temperatura aumenta la velocidad de reacción, incrementando la formación de productos parcialmente hidrogenados, lo cual favorece la subsecuente formación de productos hidrocraqueados. Por su parte, aumentar la LHSV afecta directamente el hidrocrqueo del fenantreno, pues disminuye el tiempo de contacto, lo que implica que las moléculas parcialmente hidrogenadas no llegan a hidrocrquearse. Al igual que la LHSV, aumentar la concentración de carbazol afecta negativamente la selectividad del catalizador hacia productos hidrocraqueados. Esto es consecuencia de un posible bloqueo parcial por parte del carbazol de los sitios catalíticos con alta acidez que promueven el craqueo [19]. En contraste con lo encontrado para la conversión, los efectos

combinados de temperatura y concentración de carbazol y temperatura y velocidad espacial afectaron la selectividad hacia HCK. En la tabla 6 se reportan los valores de los efectos individuales y combinados según el modelo estadístico. De igual forma se comprobaron de manera satisfactoria en este caso los supuestos de normalidad y varianza constante del modelo estadístico (ver Anexo B). El modelo de efectos estadístico que describe la selectividad hacia HCK es:

$$Y_{ijk} = \mu_0 + (\tau_T)_i + (\tau_{[CBZ]})_j + (\tau_{LHSV})_k + (\tau_{T-[CBZ]})_{i,j} + (\tau_{T-LHSV})_{i,k} + \varepsilon_{ijk}$$

En donde  $\mu_0 = 25,6$  % p/p;  $(\tau_T)_i$ ,  $(\tau_{[CBZ]})_j$  y  $(\tau_{LHSV})_k$  son los efectos individuales que se muestran en la tabla **6(a)**;  $(\tau_{T-[CBZ]})_{i,j}$  y  $(\tau_{T-LHSV})_{i,k}$  son los efectos combinados que se muestran en las tablas **6(b)** y **6(c)**, respectivamente y  $\varepsilon_{ijk}$  es el error experimental.

**Tabla 6.** Efectos del modelo estadístico **(a)** Individuales. **(b)** Interacción T-[CBZ]. **(c)** Interacción T-LHSV.

$(\tau_T)_{623}$	-11,12	$(\tau_{[CBZ]})_0$	6,34	$(\tau_{LHSV})_{1,3}$	5,30
$(\tau_T)_{638}$	-4,83	$(\tau_{[CBZ]})_8$	-0,45	$(\tau_{LHSV})_{1,8}$	1,17
$(\tau_T)_{653}$	15,95	$(\tau_{[CBZ]})_{36}$	-5,88	$(\tau_{LHSV})_{2,2}$	-6,47

(a)

$\tau_{T-[CBZ]}$	0	8	36
623	-3,41	0,24	3,16
638	-1,48	0,11	1,37
653	4,88	-0,35	-4,54

(b)

$\tau_{T-LHSV}$	1,3	1,8	2,2
623	-2,96	-0,65	3,62
638	-1,29	-0,28	1,57
653	4,25	0,94	-5,19

(c)

De igual forma, se realizó una prueba LSD para decir cuál es la mejor condición para obtener mayor selectividad hacia hidrocraqueo. En la tabla 7 se muestran los resultados.

**Tabla 7. Resultados prueba LSD para la selectividad hacia HCK**

Variable	Niveles	Casos	Media	Contraste	Diferencia	LSD	Significativo
T1	623	27	9,000	T1-T2	6,29	8,78	No
T2	638	27	230,126	T1-T3	27,06	8,78	Sí
T3	653	27	25,570	T2-T3	20,77	8,78	Si
LHSV 1	1,3	27	30,87	LHSV 1- LHSV 2	4,13	8,78	No
LHSV 2	1,8	27	26,74	LHSV 1- LHSV 3	11,76	8,78	Sí
LHSV 3	2,2	27	19,10	LHSV 2- LHSV 3	7,64	8,78	No
[CBZ] 1	0	27	31,91	[CBZ] 1 - [CBZ] 2	6,79	8,78	No
[CBZ] 2	8	27	25,12	[CBZ] 1 - [CBZ] 3	12,22	8,78	Sí
[CBZ] 3	36	27	19,68	[CBZ] 2 - [CBZ] 3	5,43	8,78	No

De acuerdo a la prueba LSD, las mejores condiciones para favorecer el hidrocraqueo, bajo las condiciones experimentales de este trabajo, son: T = 653 K, LHSV = 1,3 h<sup>-1</sup> y 0 ppm de carbazol. Por una parte, estos resultados corroboran lo que se conoce del proceso de HCK puesto que el craqueo se favorece a mayores temperaturas y a menor velocidad espacial (i.e. mayor tiempo de contacto del alimento y el catalizador) pero, a su vez confirma que el carbazol sí tiene un efecto negativo sobre la selectividad hacia HCK a pesar de no afectar la conversión de fenantreno. En este sentido, hasta donde se sabe, tal efecto no había sido evaluado con datos estadísticamente relevantes según lo reportado en la literatura por M. Sau *et al* [6] y M. Kobayashi *et al.* [8].

### 2.3.4 Selectividad hacia moléculas cuyo craqueo produce butano de GLP.

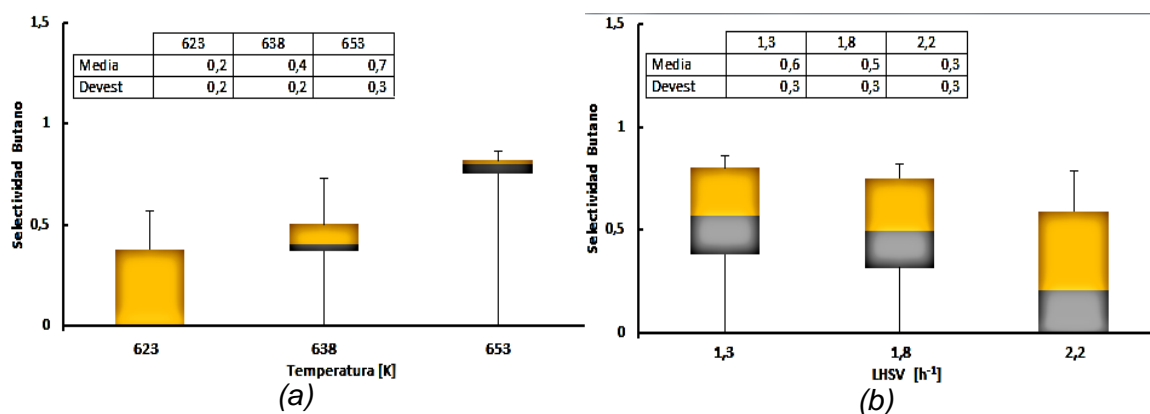
Como se mencionó anteriormente, el butano de GLP es un subproducto valioso de amplio uso comercial. Es por esto que se decidió analizar la producción de butano (subproducto deseado) con respecto a la de etano (subproducto poco deseado). Para ello, se definió una selectividad hacia moléculas producto del craqueo de

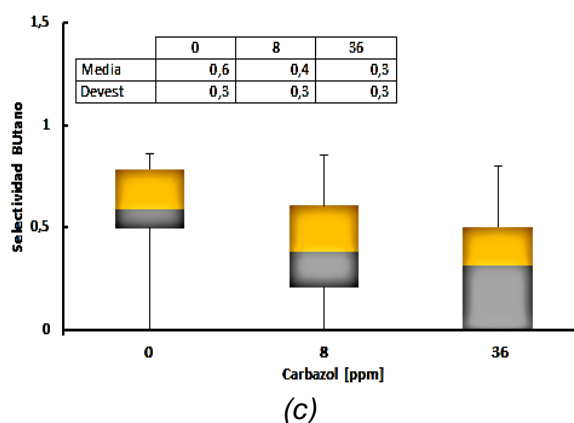
precursores de butano (*MPCPB*) (ecuación 4), considerando las moléculas producto del craqueo de precursores de etano (*MPCPE*).

De acuerdo al esquema de reacción (ver figura 4), *MPCPB* hace referencia a las moléculas: tetrahidronaftaleno (14) y naftaleno (15) y *MPCPE* hace referencia al bifenilo (13). Para la formación de (14) y (15) tuvo que haber un rompimiento de las moléculas (5), (11) y (12) tras el cual se liberó butano en forma gaseosa. De este modo, la selectividad hacia las moléculas (14) y (15) indica indirectamente la selectividad hacia la obtención de butano en ausencia del craqueo térmico. Por esta misma razón, se consideró la molécula (13) como indicador de la producción de etano. En el Anexo E se tienen los resultados para la selectividad hacia moléculas cuyo craqueo produce butano.

Los diagramas de caja y bigote para la selectividad hacia precursores de butano se pueden ver en la figura 7.

**Figura 7.** Diagramas de caja y bigote para la selectividad hacia moléculas cuyo craqueo produce butano en función de: **(a)** Temperatura; **(b)** LHSV; y **(c)** [CBZ].





De acuerdo a los resultados, aumentar la temperatura promueve la formación de precursores de butano respecto a los precursores de etano, mientras que aumentar la velocidad espacial desfavorece la obtención de los mismos. De igual forma que para la selectividad hacia HCK, el carbazol inhibe los sitios que promueven el craqueo de moléculas para la obtención de butano. La tabla 8 muestra el resumen del análisis de varianza de los datos obtenidos.

**Tabla 8.** Análisis de varianza de la selectividad hacia MPCPB.

Fuente de variación	Sumas de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F <sub>0</sub>	Valores-p	Significancia estadística
A=Temperatura	1,17	2	0,58	13,72	3,39E-04	Sí
B=[Carbazol]	0,37	2	0,18	4,31	3,19E-02	Sí
C=LHSV	0,31	2	0,15	3,61	5,09E-02	No
AB	0,00	1	0,00	0,00	9,99E-01	No
AC	0,05	1	0,05	1,11	3,55E-01	No
BC	0,09	1	0,09	2,21	1,42E-01	No
ABC	0,05	1	0,05	1,18	3,33E-01	No
Error	0,68	16	0,04			
TOTAL	2,71	26				

El ANOVA indica que solo la temperatura y la concentración de carbazol afectan significativamente la selectividad hacia moléculas precursoras de butano. Por un lado entonces, aumentar la temperatura favorece más la reacción hacia la ruta en

la que se obtienen butanos, que hacia donde se obtiene etano. Mientras que el carbazol inhibe posiblemente los sitios ácidos evitando que se llegue a las reacciones de dealquilación de las cuales se obtiene el butano. Por otra parte, a pesar de que la estadística descriptiva muestra que aparentemente hay un efecto de la velocidad espacial, este análisis descarta (valor-p 0,0509) que se trate de un efecto fuerte sobre la producción de butano desde el punto de vista estadístico.

El modelo estadístico con los efectos de temperatura y carbazol para la selectividad hacia moléculas cuyo craqueo produce butano se muestra a continuación. Como antes, aquí también se cumplieron los supuestos de normalidad y varianza constante. Los detalles se pueden ver en el Anexo B.

$$Y_{ijk} = \mu_0 + (\tau_T)_i + (\tau_{[CBZ]})_k + \varepsilon_{ijk}$$

Donde,  $\mu_0=0,4\%p/p$ ;  $(\tau_T)_i$  y  $(\tau_{[CBZ]})_k$  son los efectos de la temperatura y la [CBZ] los cuales se muestran en la tabla 9 y  $\varepsilon_{ijk}$  es el error experimental.

**Tabla 9.** Efectos de los diferentes niveles de temperatura y LHSV.

$(\tau_T)_{623}$	-0,24	$(\tau_{[CBZ]})_0$	0,16
$(\tau_T)_{638}$	-0,02	$(\tau_{[CBZ]})_8$	-0,03
$(\tau_T)_{653}$	0,27	$(\tau_{[CBZ]})_{36}$	-0,12

La tabla 10 muestra los resultados de la prueba LSD. Estos evidencian que el único par de medias con diferencia significativa es T1-T3, lo cual sugiere que la temperatura más favorable para la obtención de butano es 653 K y que cualquier valor que tome la velocidad espacial y la concentración de carbazol no afectaría significativamente su producción.

**Tabla 10.** Resultados prueba LSD para la selectividad hacia la obtención de butano.

Variable	Niveles	Casos	Media	Contraste	Diferencia	LSD	Significativ o
T1	623	27	0,19	T1-T2	0,22	0,36	No
T2	638	27	0,41	T1-T3	0,51	0,36	Sí
T3	653	27	0,70	T2-T3	0,29	0,36	No
LHSV 1	1,3	27	0,55	LHSV 1- LHSV 2	0,10	0,36	No
LHSV 2	1,8	27	0,45	LHSV 1- LHSV 3	0,26	0,36	No
LHSV 3	2,2	27	0,29	LHSV 2- LHSV 3	0,16	0,36	No
[CBZ] 1	0	27	0,59	[CBZ] 1 - [CBZ] 2	0,19	0,36	No
[CBZ] 2	8	27	0,40	[CBZ] 1 - [CBZ] 3	0,28	0,36	No
[CBZ] 3	36	27	0,31	[CBZ] 2 - [CBZ] 3	0,09	0,36	No

## 2.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Un diseño factorial 3<sup>3</sup> aporta una base experimental sólida y además da un soporte estadístico más confiable comparado con un diseño clásico de experimentos. Autores como M. Kobayashi *et al.* [8] y M. Sau *et al* [6] han desarrollado diseños sencillos los cuales han permitido llegar conclusiones e hipótesis que describen los fenómenos propios del proceso de hidrocraqueo y el comportamiento de compuestos nitrogenados sobre el mismo. No obstante, estos y otros autores pasan por alto realizar ensayos preliminares de reproducibilidad; verificación de ausencia de efectos difusionales y de transporte de calor; comprobación de la reactividad del alimento en ausencia de catalizador; y, craqueo del solvente empleado, dejando en entredicho la veracidad de los resultados obtenidos. En este estudio se tuvieron en cuenta todas estas consideraciones y se desarrolló un análisis estadístico detallado, buscando sacar el mayor provecho del diseño experimental que se llevó a cabo.

Para el hidrocraqueo de fenantreno, S.C. Korre *et al.* [20] reportan que ocurren una serie de reacciones dentro de las que se encuentra inicialmente una hidrogenación de sus anillos aromáticos. Luego, ocurre una isomerización (estructuras que contienen al menos un anillo ciclohexilo). Después, aperturas de anillo (estructuras que contienen al menos un anillo metilciclopentilo) y finalmente una dealquilación (estructuras que contienen una cadena lateral de butilo). En la ruta de reacción

propuesta en el presente trabajo se tiene que las desalquilaciones de 2-butil-tetrahidronaftaleno, n-butil-tetrahidronaftaleno y n-butil-naftaleno producen naftaleno, tetralina y butano en forma gaseosa. En consecuencia, la obtención de gas butano es inhibida por el carbazol. Una concentración alta de carbazol (36ppm) implica una mayor inhibición de estos sitios, disminuyendo así la generación de butano.

En general, podría correlacionarse el grado de la basicidad de los compuestos de nitrógeno con la inhibición sobre el catalizador. A pesar de que el carbazol es considerado como un compuesto no básico de nitrógeno, posee una constante de adsorción ( $K_A$ ) de 650, que se considera alta si se compara con las  $K_A$  de compuestos de carácter básico como la acridina ( $K_A=690$ ), dicitclohexilamina ( $K_A=41$ ), entre otros [21]. En comparación con otros compuestos no básicos, la adición de carbazol de hecho tiene un fuerte efecto inhibitor sobre las constantes de velocidad de reacción de moléculas como el dibenzotiofeno (DBT) [22]. M. Kobayashi *et al.* [8] observaron que para el hidrocrackeo de un VGO a temperaturas entre 633 y 663 K, la disminución de la actividad del catalizador se evidenció sólo hasta cuando se empezó a suministrar una carga con carbazol. Los resultados presentados en este estudio sobre el hidrocrackeo de fenantreno muestran que no existe un efecto estadísticamente significativo de la concentración de carbazol sobre la conversión a temperaturas de 623, 638 y 653K. Este resultado tiene que ver con el hecho de que a pesar de que el carbazol pueda llegar a afectar los sitios ácidos del catalizador, inhibiendo el hidrocrackeo, la interacción del fenantreno en una atmósfera de hidrógeno con los sitios metálicos del catalizador produce moléculas parcialmente hidrogenadas que posteriormente se craquean según el esquema de reacción propuesto (figura 4). De esta manera, al final no se veía afectada la conversión total de fenantreno.

En cuanto a la selectividad hacia el craqueo, aumentar la concentración de carbazol sí afecta significativamente el rompimiento de enlaces. Este efecto se atribuye al

posible bloqueo parcial por parte de los compuestos órgano-nitrogenados no básicos de los sitios con una acidez alta que promueven el craqueo de moléculas de tamaño medio [19]. De lo anterior, se plantea la hipótesis que el carbazol; que es una molécula nitrogenada de baja basicidad, es adsorbida por el sitio ácido impidiendo que continúe el rompimiento de enlaces. Así mismo, el carbazol se desorbería de manera muy lenta de los sitios ácidos del catalizador [6]. Por otra parte, la prueba LSD mostró que concentraciones mínimas de carbazol y altas temperaturas favorecen el hidrocraqueo. Con ello se comprobó el principio catalítico de que a menor concentración del inhibidor y a mayor temperatura mejor el desempeño del catalizador. Por otro lado, se descartó la significancia estadística de la interacción entre estas dos variables (T y [CBZ]) en la obtención de productos de menor peso molecular.

Como es esperado, la temperatura afecta positivamente la conversión, la selectividad hacia HCK y la obtención de butano. Esto favorece la hidrogenación parcial de las moléculas que luego forman productos hidrocraqueados. Además, este aumento posiblemente estaría facilitando la desorción de la molécula nitrogenada no básica de los sitios ácidos del catalizador, claves para el rompimiento molecular.

### 3 CONCLUSIONES

Se realizó un estudio sistemático del efecto de la temperatura, velocidad espacial y concentración de carbazol sobre el hidrocraqueo de fenantreno. La presencia de bajas concentraciones de carbazol en el alimento de una reacción de hidrocraqueo de fenantreno no tiene efecto significativo sobre la conversión de este compuesto sobre un catalizador de NiMo/( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Zeolita HY). En contraste, las selectividades hacia productos más livianos de interés como naftaleno, tetralina y butano sí se vieron influenciadas negativamente por la presencia de bajas concentraciones de carbazol. No obstante, una temperatura de 653 K contrarrestó un poco el efecto inhibitorio de la molécula nitrogenada no básica sobre el catalizador de HCK. Lo que permitió obtener compuestos de mayor valor agregado comparado con los obtenidos a temperaturas de 623 y 638 K.

Finalmente, gracias al desarrollo de un diseño estadístico de experimentos 3<sup>3</sup> se detectaron efectos estadísticamente significativos de la temperatura, la velocidad espacial y la concentración de carbazol en la actividad y selectividad catalítica en hidrocraqueo. Este tipo de diseño no es aplicado con frecuencia en este tipo de evaluaciones catalíticas, por lo que representa la complejidad de cada experimento. Sin embargo, al tratarse de un diseño robusto proporciona una buena base experimental para obtener precisión y exactitud estadística. Además, al tratarse de un diseño experimental con una sola replica se hace económicamente viable. Otra de las ventajas del diseño implementado es que permitió establecer con claridad medidas catalíticas realizadas sin la presencia de limitaciones difusionales y de transferencia de calor; con lo cual, los datos adquiridos pueden servir de materia prima para estudios cinéticos posteriores.

## 4 RECOMENDACIONES

Los resultados presentados en este estudio serían útiles para un modelamiento cinético teniendo en cuenta el soporte experimental que conlleva la realización de un diseño factorial  $3^3$ . Por otra parte, la ruta de reacción de hidrocraqueo de fenantreno que se propuso es una buena base para una investigación más profunda sobre la formación de más productos de HCK.

Se propone realizar un estudio usando valores equidistantes y más altos en los niveles de concentración de carbazol para poder evidenciar más marcadamente los efectos que aquí se discuten. Además, sería interesante indagar sobre el efecto de otras moléculas nitrogenadas no básicas como el tetrahidrocarbazol, del cual se sabe también puede inhibir el hidrocraqueo de fenantreno. Finalmente, se propone hacer uso de cargas reales desarrollando la metodología experimental que se usó en este estudio.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] J. Langer, 'Gráfico de La Semana de Campetrol LA ERA DE LOS CRUDOS PESADOS EN COLOMBIA', Inteligencia Petrolera-Claves Del Negocio Energetico. 2015 <<http://inteligenciapetrolera.com.co/inicio/grafico-de-la-semana-de-campetrol-la-era-de-los-crudos-pesados-en-colombia/>>.

[2] M. Motaghi, B. Ulrich, A. Subramanian, Slurry-phase-hydrocracking-Possible solution to refining margins: Opportunity crudes require more hydrogen addition to upgrade orphan product streams into higher-value 'clean' products [tesis]. Houston-Texas-Estados Unidos: Gulf Oil Corporation; 2011. <<http://www.hydrocarbonprocessing.com/magazine/2011/february-2011/special-report-clean-fuels/slurry-phase-hydrocracking-possible-solution-to-refining-margins>>

[3] Niveles Máximos Permisibles para Contaminantes, en: Resolución No. 0610 del 24 de Marzo de 2010.

[4] Propuesta de calidad de combustibles: contenido de azufre, en: Resolución No. 1180 del 21 de Junio de 2006.

[5] ECOPETROL, Plan de conversión y modernización, 2011.

[6] M. Sau, K. Basak, U. Manna, M. Santra, R.P. Verma, Effects of organic nitrogen compounds on hydrotreating and hydrocracking reactions, Catalysis Today, 109 (2005) 112-119.

- [7] R. Vargas, M. Andreina. Hidrocraqueo de antraceno utilizando un catalizador (Co-Mo) soportado, empleando un sistema de reacción de flujo continuo [tesis]. Caracas: Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería Química; 2012. <<http://saber.ucv.ve/jspui/bitstream/123456789/2830/1/Final%20TOMO%20II.pdf>>
- [8] M. Kobayashi, S. Togawa, K. Ishida, Effects of Small Amounts of Nitrogen Compounds in Feedstock on Performance of Hydrocracking Catalyst, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 50 (2007) 44-52.
- [9] S. Zhang, D. Liu, W. Deng, G. Que, A Review of Slurry-Phase Hydrocracking Heavy Oil Technology, *Energy & Fuels*, 21 (2007) 3057-3062.
- [10] E. Furimsky, F.E. Massoth, Deactivation of hydroprocessing catalysts, *Catalysis Today*, 52 (1999) 381-495.
- [11] T. Kekäläinen, J.M.H. Pakarinen, K. Wickström, P. Vainiotalo, Compositional Study of Polar Species in Untreated and Hydrotreated Gas Oil Samples by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (ESI FTICR-MS), *Energy & Fuels*, 23 (2009) 6055-6061.
- [12] P. Wiwel, B. Hinnemann, A. Hidalgo-Vivas, P. Zeuthen, B.O. Petersen, J.Ø. Duus, Characterization and Identification of the most Refractory Nitrogen Compounds in Hydroprocessed Vacuum Gas Oil, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 3184-3193.
- [13] Q. Wei, S. Wen, X. Tao, T. Zhang, Y. Zhou, K. Chung, & C. Xu, Hydrodenitrogenation of basic and non-basic nitrogen-containing compounds in coker gas oil. *Fuel Processing Technology*, 129 (2015) 76-84.

[14] E. Benazzi, L. Leite, N. Marchal-George, H. Toulhoat, & P. Raybaud, New insights into parameters controlling the selectivity in hydrocracking reactions. *Journal of Catalysis*, 217(2), (2003), 376-387.

[15] S. Peña, 'Diseño de un proceso de separación para la obtención de G.L.P. como combustible de automoción, a partir de una mezcla de hidrocarburos C2, C3, C4 [Tesis]. Cádiz, España: Universidad de Cádiz. Facultad de ciencias; 2012.<<http://rodin.uca.es:80/xmlui/handle/10498/14950>> [consultado 05 Septiembre 2016].

[16] D. Montgomery, *Diseño y análisis de experimentos*, Segunda ed (Mexico,D.f.: Editorial Limusa, S.A., 2004).

[17] M. Yang, 'Statistical Analysis of Unreplicated Factorial Designs Using Contrasts', 2014. <<http://digitalcommons.georgiasouthern.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2193&context=etd>>.

[18] Satterfield, Charles N. *Mass transfer in heterogeneous catalysis*. Cambridge, Mass : M.I.T. Press (1969).pp. 205-208.

[19] C. Celis-Cornejo, M. Mantilla, V. Baldovino-Medrano, & G. Ramírez-Caballero. A quantum chemical study for exploring the inhibitory effect of nitrogen containing species on the adsorption of polynuclear aromatic hydrocarbons over a Bronsted acid site. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 743, No. 1, p. 012010) (2016, August). <<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/743/1/012010/meta>>

[20] S.C. Korre, M.T. Klein, R.J. Quann, Hydrocracking of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Development of Rate Laws through Inhibition Studies, Industrial & Engineering Chemistry Research, 36 (1997) 2041-2050.

[21] M. Nagai, & T. Kabe, Selectivity of molybdenum catalyst in hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, and hydrodeoxygenation: effect of additives on dibenzothiophene hydrodesulfurization. Journal of Catalysis, 81(2) (1983) 440-449. <[http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90182-3](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(83)90182-3)>.

[22] H. R. Reinhoudt, M. Van Gorsel, A. D. Van Langeveld, J. A. R. J. A. Van Veen, S. T. Sie, & J. A. Moulijn, Design of a model activity test for second stage deep HDS catalysts. Studies in surface science and catalysis, 127 (1999) 211-218. <[http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991\(99\)80411-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(99)80411-X)>.

## BIBLIOGRAFÍA

A. Arostegui, A. Carrera, Hidrocraqueo Del Petroleo. Riobamba, Ecuador: Escuela Superior Politecnica de Chimborazo. Escuela de ingenieria de petroleos; 2015.

C. Perego, & S. Peratello. Experimental methods in catalytic kinetics. *Catalysis Today*, 52(2), (1999) 133-145.

D. Liu, Y. Fu, W. Deng, Q. Shi, K. Ma, T. Hou, & C. Wu. FT-ICR MS analysis of nitrogen-containing compounds in the products of Liaohe atmospheric residue hydrocracking. *Energy & Fuels*, 26(1), (2011) 624-628.

G. C. Laredo, E. Altamirano, & J. A. De los Reyes. Self-inhibition observed during indole and o-ethylaniline hydrogenation in the presence of dibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General*, 242(2), (2003) 311-320.

H. S. Fogler. *Elements of chemical reaction engineering*. (United States. Editorial Pearson, Edición 4, 2006)

I. E. Maxwell. Zeolite catalysis in hydroprocessing technology. *Catalysis Today*, 1(4), (1987) 385-413.

I. Mochida, X. Z. Zhao, K. Sakanishi, S. Yamamoto, H. Takashima, & S. Uemura. Structure and properties of sludges produced in the catalytic hydrocracking of vacuum residue. *Industrial & engineering chemistry research*, 28(4), (1989) 418-421.

K. Sato, Y. Iwata, T. Yoneda, A. Nishijima, Y. Miki, & H. Shimada. Hydrocracking of diphenylmethane and tetralin over bifunctional NiW sulfide catalysts supported on three kinds of zeolites. *Catalysis today*, 45(1), (1998) 367-374.

L. Chen, Z. Yu, Z. Zong, Z. Zhu, & Q. Wu. The effects of temperature and hydrogen partial pressure on hydrocracking of phenanthrene. *International Journal of Chemistry*, 3(2), (2011) 67.

L. Leite, E. Benazzi, & N. Marchal-George. Hydrocracking of phenanthrene over bifunctional Pt catalysts. *Catalysis today*, 65(2), (2001) 241-247.

P. Dufresne, A. Quesada, & S. Mignard. Influence of nitrogen feed content on the performances of a zeolite hydrocracking catalyst. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 53, (1989) 301-315.

P. L. Jokuty, & M. R. Gray. Resistant nitrogen compounds in hydrotreated gas oil from Athabasca bitumen. *Energy & fuels*, 5(6), (1991) 791-795.

V. G. Baldovino-Medrano, S. A. Giraldo, & A. Centeno. Comportamiento de Catalizadores PtMo/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Reacciones de Hidrodesaromatización de Naftaleno e Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno. *Información tecnológica*, 20(6), (2009) 3-10.

X. Li, J. Zhu, B. Wu, & X. Mao. Characterization of Acidic Compounds in Vacuum Gas Oils and Their Dewaxed Oils by Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 26(9), (2012) 5646-5654.

## ANEXOS

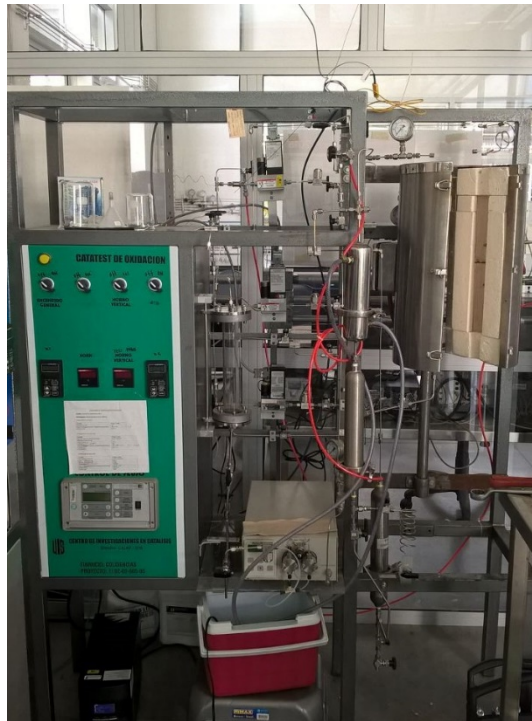
### ANEXO A. Ensayos preliminares

**Acondicionamiento del equipo:** La planta semipiloto Catatest de hidroprocesos I permite operar a presiones hasta de 10342 kPa y temperaturas entre 293 y 773 K. Fue trasladada a una nueva cabina en donde se acondicionó con un nuevo sistema de venteo que consiste de dos burbujeadores en serie con solución básica saturada con el fin de reducir las emisiones de H<sub>2</sub>S que se puedan producir durante la activación del catalizador de hidrocrqueo. Todos los tramos de tubería del sistema se lavaron con solvente (ciclohexano) y algunas partes fueron desmontadas y sometidas a ultrasonido para una remoción completa de impurezas. Se cambió un tramo de la red de tubería (1,25 m) de  $6,4 \times 10^{-3}$  a  $3,2 \times 10^{-3}$  m (1/4 a 1/8 in) correspondiente al trayecto de la entrada de alimentación de líquido al reactor. Esto con el fin de reducir el tiempo muerto de la planta de 3 a 1 hora. Se cambió una termocupla del controlador, de una de las zonas del horno de calentamiento, luego se verificó el buen funcionamiento de los controladores de temperatura presión y flujo. El sistema eléctrico y electrónico también fue revisado con asesoría de los técnicos de la División de Mantenimiento Tecnológico de la UIS. Para determinar la zona isotérmica se hizo una variación gradual de la distancia de la termocupla en el termopozo, el rango en el cual no se evidencio variación en la temperatura correspondió a dicha zona. En la figura 8 se muestra una imagen de las plantas semipiloto Catatest de hidroprocesos I y II del CICAT-UIS. Como se mencionó, luego de las pruebas de reproducibilidad se usaron las dos plantas según disponibilidad.

**Figura 8. a) Planta semipiloto Catatest de hidroprocesos I. b) Planta semipiloto Catatest de hidroprocesos II**



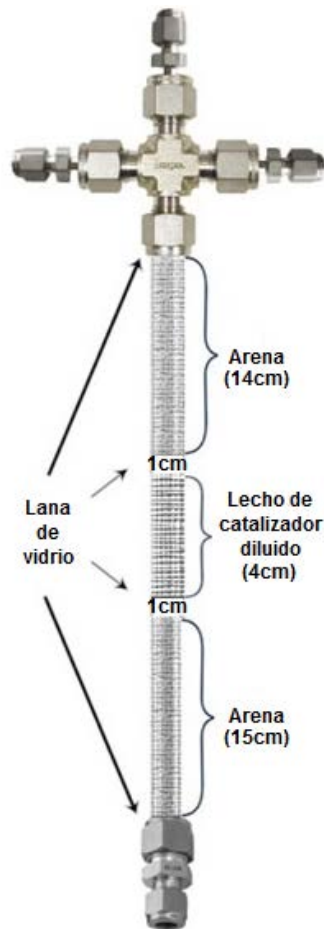
(a)



(b)

**Llenado del reactor:** El reactor de lecho fijo es de  $1,27 \times 10^{-2}$  m (1/2 in) de diámetro interno con un termopozo de 1/8 de pulgada todo hecho en acero inoxidable. Para garantizar las condiciones de isothermicidad, con el fin de evitar gradientes de temperatura en la zona de reacción, se ubicó el lecho de catalizador empacado en la zona isotérmica previamente identificada. Para todas las reacciones se agregaron 0,15 g de catalizador comercial de NiMo/( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+HY) diluidos en arena de cuarzo, con tamaño de partícula similar al del catalizador, con el fin de prevenir la aparición de puntos calientes y de evacuar el calor producido por la reacción. El volumen del lecho fue aproximadamente de 3,2 ml. El llenado del reactor se hizo igual para todas las reacciones según se muestra en la figura 9.

**Figura 9.** Posición vertical del reactor para ilustrar el llenado y empacado del lecho.



**Reacciones preliminares:** Para las pruebas preliminares, la cuantificación se realizó por cromatografía de gases y la identificación llevó a cabo mediante GC acoplado a espectrometría de masas. Los equipos y el método fueron los mismos que se establecieron inicialmente para la identificación de productos de los ensayos catalíticos.

Dentro de las reacciones preliminares, se realizaron pruebas de reproducibilidad en las dos plantas semi-piloto de hidropcesos del CICAT. El catalizador fue sometido a secado y activación in situ a las condiciones ya mencionadas. La reacción, que fue la misma para las dos plantas se llevó a cabo a las condiciones que se muestran en la tabla 11.

**Tabla 11.** *Condiciones de reacciones preliminares.*

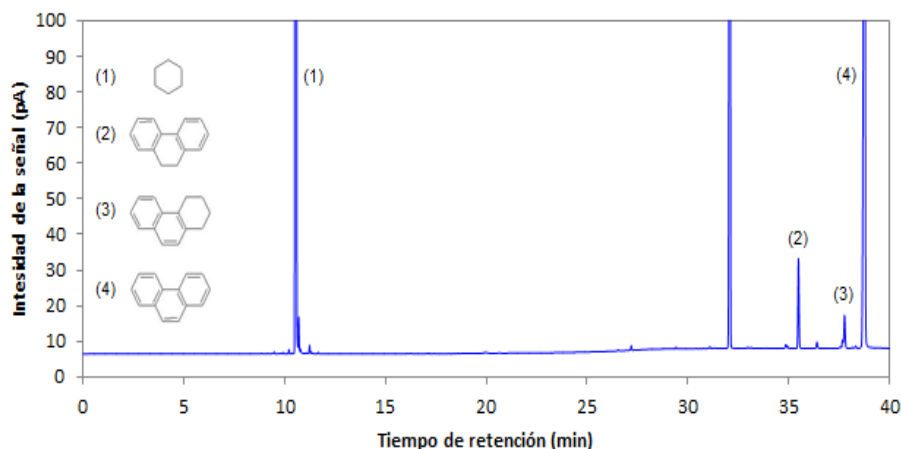
Parámetro	Valor
Temperatura [K]	655
LHSV [h <sup>-1</sup> ]	1,3
Carbazol [ppm]	0
F* <sub>Carga</sub> [ml/h]	20
F* <sub>H<sub>2</sub></sub> [ml/min]	163,33
P [bar]	68,9
t [h]	5-10

\*F: Flujo

Otra de las pruebas preliminares consistió en una reacción sin catalizador cuyo fin fue descartar que a las condiciones que se trabajó ocurriera craqueo térmico. Para ésto, el llenado del reactor se realizó de la misma manera que para las otras pruebas, con la única diferencia de que en esta ocasión el lecho solo fue arena de cuarzo. La prueba se realizó a una temperatura de 655 K; ya que este es el valor

más alto de la variable en los experimentos catalíticos y a las condiciones que se muestran en la tabla 11. La LHSV y concentración de carbazol fueron  $1,3 \text{ h}^{-1}$  y 0 ppm respectivamente. La figura 10 muestra el cromatograma obtenido del análisis de muestra líquida, en éste, el pico (1) corresponde al ciclohexano (solvente) y los picos adyacentes de menor intensidad corresponden a algunos de sus isómeros e impurezas como el metil-ciclohexano. Los picos (2) y (3) corresponden al 9,10-dihidrofenantreno y 1,2,3,4-tetrahidrofenantreno, respectivamente. Finalmente se detecta el fenantreno (4). En la tabla 12 se tienen los resultados en cuanto a actividad y selectividad alcanzada la estabilidad del sistema (aprox 4h).

**Figura 10.** Cromatograma obtenido del análisis de muestra líquida de reacción sin catalizador.

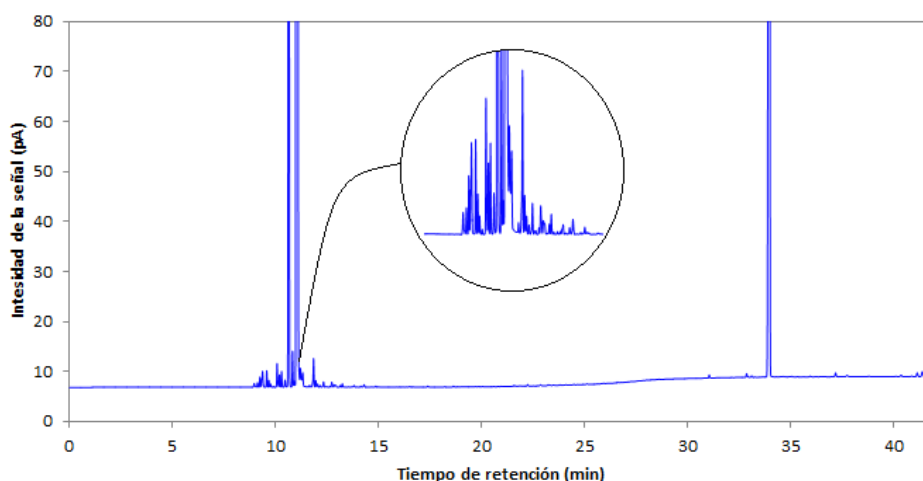


**Tabla 12.** Resultados obtenidos para la reacción sin catalizador.

Moles iniciales	0,0100
Moles finales	0,0095
% Conversión	5,2
% Selectividad HID	100,0
%Selectividad HCK	0,0

También se realizó otra reacción con solo solvente con el fin de detectar los productos de la reacción de éste a las condiciones de operación y así tener plena identificación de los productos del fenantreno (molécula de estudio). Las condiciones de reacción fueron las mostradas en la tabla 11. La carga de reacción estuvo compuesta por 99,8%p/p de ciclohexano y 0,2%p/p isómero del solvente (metilciclopentano). El cromatograma obtenido para esta reacción se muestra en la figura 11. La suma total del porcentaje en peso de los productos teniendo en cuenta el estándar interno fue de 98,17%p/p de los cuales 98,09%p/p corresponden a metilciclopentano (isómero del solvente con 1,15% p/p), ciclohexano (94,74%p/p) y hexadecano (2,2%p/p), lo que indica que solo el 0,08%p/p corresponden a moléculas menor o igual a C5. En este sentido la reactividad del metilciclopentano y del ciclohexano es tan pequeña a las condiciones del proceso, que puede ser despreciada.

**Figura 11.** Cromatograma de productos líquidos reacción con solo solvente.



La velocidad espacial (LHSV) se define como:

$$LHSV = \frac{F_{carga}}{V_{catalizador}}; \quad \text{donde:} \quad V_{catalizador} = cte = 0,15g;$$

$$F_{carga} = F_{reactivo} + F_{solvente}$$

$$LHSV = \frac{1}{t};$$

$$t = \text{tiempo de residencia}$$

De esta manera, modificar la concentración de fenantreno en la carga, modifica el flujo de carga, afectando cinéticamente la reacción. Como se plantea variar la LHSV variando la concentración de fenantreno como primera instancia se debe conocer el rango en el cual no hay limitaciones de tipo difusional ya que es importante la obtención de datos de reactividad donde predomine el régimen cinético. Para esto se siguió la metodología de C. Perego *et al.* [2], muestra un ensayo el cual permite determinar las condiciones de operación en donde no existan limitaciones difusionales externas. Investigaciones previas a este estudio, realizadas por investigadores del CICAT con el catalizador comercial NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y siguiendo la metodología anteriormente descrita, indican que para las condiciones de operación propuestas en el rango de LHSV entre 1,1 y 2,5 h<sup>-1</sup>, no existen limitaciones difusionales externas para un volumen de catalizador en el rango de 0,1 a 0,5 g diluido en arena de cuarzo. De esta manera se garantizó que se trabajara dentro del régimen cinético en donde no existen este tipo de limitaciones.

## ANEXO B. Desarrollo estadístico del diseño experimental.

La tabla 13 muestra los niveles para el desarrollo del diseño experimental  $3^3$ .

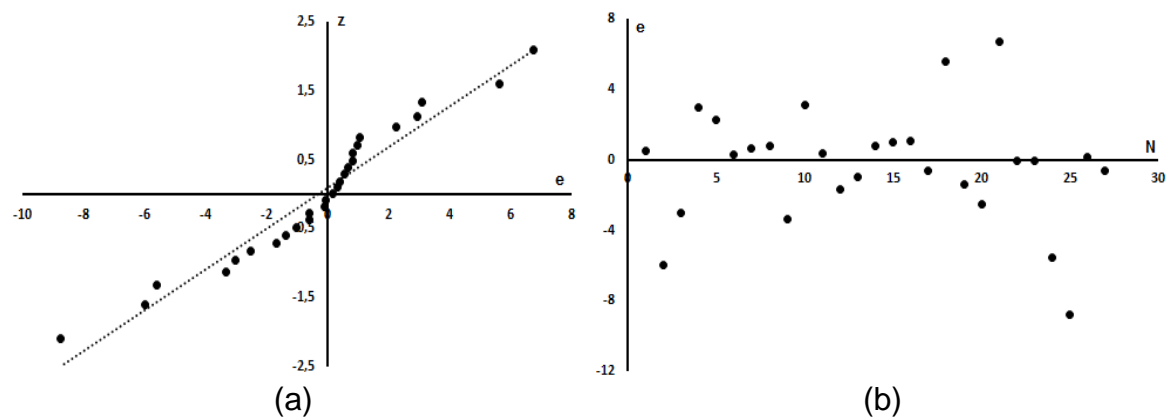
**Tabla 13.** Niveles de las variables para diseño de experimentos.

	Temperatura [K]	Carbazol [ppm]	LHSV [h-1]	Fenantreno [%p/p]
Nivel bajo	625	0	1,3	2
Nivel medio	640	8	1,8	2,75
Nivel alto	655	36	2,2	3,35

- **Supuesto de normalidad y varianza constante**

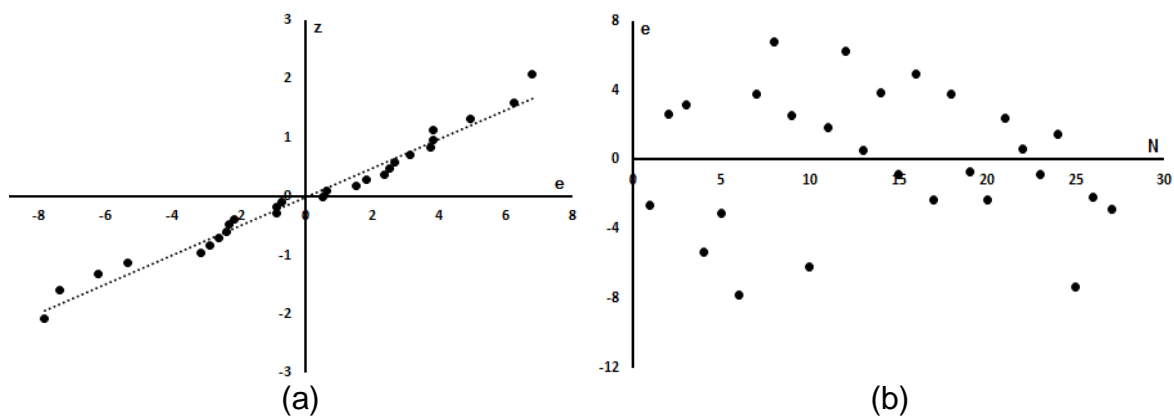
### Conversión

**Figura 12.** Supuesto de normalidad (a) y supuesto de varianza constante (b) para la conversión.



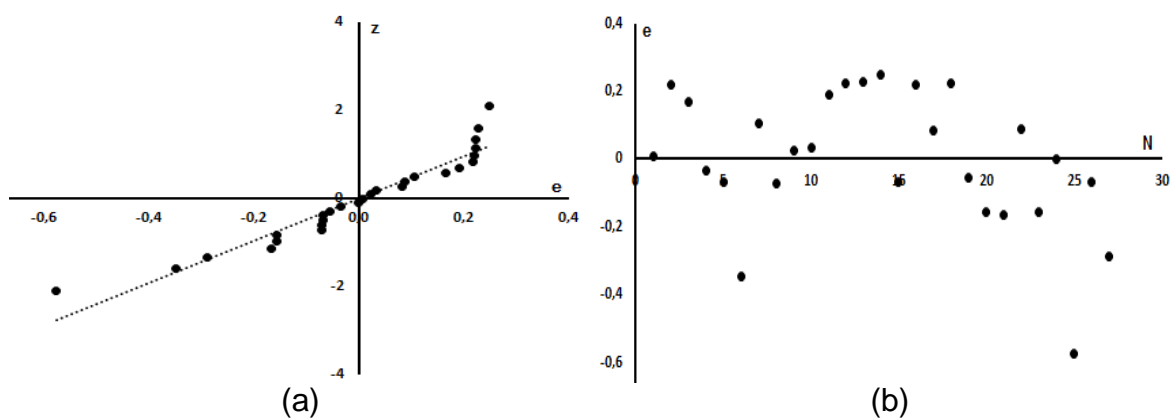
## Selectividad hacia HCK

**Figura 13.** Supuesto de normalidad (a) y supuesto de varianza constante (b) para la selectividad hacia HCK.



## Selectividad hacia moléculas cuyo craqueo produce butano.

**Figura 14.** Supuesto de normalidad (a) y supuesto de varianza constante (b) para la selectividad hacia moléculas cuyo craqueo produce butano.



- **Desarrollo de análisis de varianza ANOVA.**

El modelo estadístico que se trabajo fue:

$$Y_{ijk} = \mu_0 + (\tau_T)_i + (\tau_{[CBZ]})_j + (\tau_{LHSV})_k + (\tau_T * \tau_{[CBZ]})_{i,j} + (\tau_T * \tau_{LHSV})_{i,k} \\ + (\tau_{[CBZ]} * \tau_{LHSV})_{j,k} + (\tau_T * \tau_{[CBZ]} * \tau_{LHSV})_{i,j,k} + \varepsilon_{ijk}$$

Se supone que los principales efectos e interacciones son tales que

$$\sum_{i=1}^a (\tau_T)_i = 0; \quad \sum_{j=1}^b (\tau_{LHSV})_j = 0; \quad \sum_{k=1}^c (\tau_{[CBZ]})_k = 0;$$

$$\sum_{j=1}^b (\tau_{T,[CBZ]})_{i,j} = 0 \text{ para } i = 1, \dots, a; \quad \sum_{i=1}^a (\tau_{T,[CBZ]})_{i,j} = 0 \text{ para } j = 1, \dots, b;$$

$$\sum_{k=1}^c (\tau_{T,LHSV})_{i,k} = 0 \text{ para } i = 1, \dots, a; \quad \sum_{i=1}^a (\tau_{T,LHSV})_{i,k} = 0 \text{ para } k = 1, \dots, c;$$

$$\sum_{k=1}^c (\tau_{[CBZ],LHSV})_{j,k} = 0 \text{ para } j = 1, \dots, b; \quad \sum_{j=1}^b (\tau_{[CBZ],LHSV})_{j,k} = 0 \text{ para } k = 1, \dots, c;$$

$$\sum_{k=1}^c (\tau_{T,[CBZ],LHSV})_{i,j,k} = 0 \text{ para } i = 1, \dots, a, \quad j = 1, \dots, b;$$

$$\sum_{j=1}^b (\tau_{T,[CBZ],LHSV})_{i,j,k} = 0 \text{ para } i = 1, \dots, a, \quad k = 1, \dots, c;$$

$$\sum_{k=1}^c (\tau_{T,[CBZ],LHSV})_{i,j,k} = 0 \text{ para } j = 1, \dots, b, \quad k = 1, \dots, c.$$

Desarrollo de método Tukey's para tres factores

$$(\tau_{T,[CBZ]})_{i,j} = \lambda_{T,[CBZ]} (\tau_T)_i (\tau_{[CBZ]})_j; (\tau_{T,LHSV})_{ik} = \lambda_{T,LHSV} (\tau_T)_i (\tau_{LHSV})_k$$

$$(\tau_{[CBZ],LHSV})_{i,j} = \lambda_{[CBZ],LHSV} (\tau_{[CBZ]})_j (\tau_{LHSV})_k;$$

$$(\tau_{T,[CBZ],LHSV})_{ik} = \lambda_{T,[CBZ],LHSV} (\tau_T)_i (\tau_{[CBZ]})_j (\tau_{LHSV})_k.$$

$$(\tau_T) = \bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...};$$

$$(\tau_{[CBZ]}) = \bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...};$$

$$(\tau_{LHSV}) = \bar{Y}_{..k} - \bar{Y}_{...};$$

$$\hat{\lambda}_{T,[CBZ]} = \frac{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{K=1}^c (\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...})(\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...})Y_{ijk}}{c \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b (\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...})^2 (\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...})^2};$$

$$\hat{\lambda}_{T,LHSV} = \frac{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{K=1}^c (\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...})(\bar{Y}_{..k} - \bar{Y}_{...})Y_{ijk}}{b \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^c (\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...})^2 (\bar{Y}_{..k} - \bar{Y}_{...})^2};$$

$$\hat{\lambda}_{[CBZ],LHSV} = \frac{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{K=1}^c (\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...})(\bar{Y}_{..k} - \bar{Y}_{...})Y_{ijk}}{a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c (\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...})^2 (\bar{Y}_{..k} - \bar{Y}_{...})^2};$$

$$\hat{\lambda}_{T,[CBZ],LHSV} = \frac{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{K=1}^c (\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...})(\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...})(\bar{Y}_{..k} - \bar{Y}_{...})Y_{ijk}}{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{K=1}^c (\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...})^2 (\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...})^2 (\bar{Y}_{..k} - \bar{Y}_{...})^2}.$$

La expresión para  $Y_{ijk}$  es:

$$Y_{ijk} = \bar{Y}_{...} + (\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...}) + (\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...}) + (\bar{Y}_{..k} - \bar{Y}_{...}) - \hat{\lambda}_{T,[CBZ]}(\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...})(\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...}) \\ - \hat{\lambda}_{T,LHSV}(\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...})(\bar{Y}_{..k} - \bar{Y}_{...}) - \hat{\lambda}_{[CBZ],LHSV}(\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...}) + (\bar{Y}_{..k} - \bar{Y}_{...}) \\ - \hat{\lambda}_{T,[CBZ],LHSV}(\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...}) + (\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...}) + (\bar{Y}_{..k} - \bar{Y}_{...}) + \hat{\varepsilon}_{ijk}$$

$$\hat{\varepsilon}_{ijk} = Y_{ijk} - \bar{Y}_{...} + (\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...}) + (\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...}) + (\bar{Y}_{..k} - \bar{Y}_{...}) - \hat{\lambda}_{T,[CBZ]}(\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...})(\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...}) \\ - \hat{\lambda}_{T,LHSV}(\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...})(\bar{Y}_{..k} - \bar{Y}_{...}) - \hat{\lambda}_{[CBZ],LHSV}(\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...}) + (\bar{Y}_{..k} - \bar{Y}_{...}) \\ - \hat{\lambda}_{T,[CBZ],LHSV}(\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...}) + (\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...}) + (\bar{Y}_{..k} - \bar{Y}_{...})$$

La suma total de cuadrados SST se divide en

$$SSA = bc \sum_{i=1}^a (\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...})^2 \text{ con } df_{SSA} = 1;$$

$$SSB = ac \sum_{j=1}^b (\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...})^2 \text{ con } df_{SSB} = 1;$$

$$SSC = ab \sum_{k=1}^c (\bar{Y}_{..k} - \bar{Y}_{...})^2 \text{ con } df_{SSC} = 1;$$

$$SSAB^* = c \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \hat{\lambda}_{T,[CBZ]}^2 (\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...})^2 (\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...})^2;$$

$$SSAC^* = b \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^c \hat{\lambda}_{T,LHSV}^2 (\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...})^2 (\bar{Y}_{..k} - \bar{Y}_{...})^2;$$

$$SSBC^* = a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \hat{\lambda}_{[CBZ],LHSV}^2 (\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...})^2 (\bar{Y}_{..k} - \bar{Y}_{...})^2$$

$$SSABC^* = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \hat{\lambda}_{T,[CBZ],LHSV}^2 (\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...})^2 (\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...})^2 (\bar{Y}_{..k} - \bar{Y}_{...})^2;$$

$$SSE^* = SST - SSA - SSB - SSC - SSAB^* - SSAC^* - SSBC^* - SSABC^*$$

Donde

$$df_{SSAB^*} = df_{SSAC^*} = df_{SSBC^*} = df_{SSABC^*} = 1,$$

$$df_{SSE} = abc - a - c - 2, \text{ and}$$

$$SST = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c (Y_{ijk} - \bar{Y}_{...})^2.$$

$$MSAB^* = \frac{SSAB^*}{1}, MSAC^* = \frac{SSAC^*}{1}, MSBC^* = \frac{SSBC^*}{1},$$

$$MSABC^* = \frac{SSABC^*}{1}, MSE^* = \frac{SSE^*}{ab - a - b - c - 2}.$$

- **Prueba LSD**

La diferencia mínima significativa se denota por la expresión:

$$LSD = t_{\frac{\alpha}{2}, N} \sqrt{\frac{2MS_E}{n}}$$

Donde,  $t_{\frac{\alpha}{2}, N}$  es el valor tomado de la tabla 14 para un  $\frac{\alpha}{2}=0,025$  y un  $N=16$ , que corresponden a los grados de libertad del error;  $MS_E$  es el cuadrado medio del error y  $n$  es el número de niveles para cada variable.

**Tabla 14.** Puntos porcentuales de la distribución  $t$ .

II. Puntos porcentuales de la distribución  $t^a$

$\nu \backslash \alpha$	.40	.25	.10	.05	.025	.01	.005	.0025	.001	.0005
1	.325	1.000	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	127.32	318.31	636.62
2	.289	.816	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	14.089	23.326	31.598
3	.277	.765	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	10.213	12.924
4	.271	.741	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	7.173	8.610
5	.267	.727	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	5.893	6.869
6	.265	.727	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.208	5.959
7	.263	.711	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.019	4.785	5.408
8	.262	.706	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	3.833	4.501	5.041
9	.261	.703	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.297	4.781
10	.260	.700	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.144	4.587
11	.260	.697	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	3.497	4.025	4.437
12	.259	.695	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.428	3.930	4.318
13	.259	.694	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.372	3.852	4.221
14	.258	.692	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.326	3.787	4.140
15	.258	.691	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.286	3.733	4.073
16	.258	.690	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.252	3.686	4.015
17	.257	.689	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.222	3.646	3.965
18	.257	.688	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.197	3.610	3.922
19	.257	.688	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.174	3.579	3.883
20	.257	.687	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.552	3.850
21	.257	.686	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.135	3.527	3.819
22	.256	.686	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.119	3.505	3.792
23	.256	.685	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.104	3.485	3.767
24	.256	.685	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.091	3.467	3.745
25	.256	.684	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.450	3.725
26	.256	.684	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.067	3.435	3.707
27	.256	.684	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.057	3.421	3.690
28	.256	.683	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.047	3.408	3.674
29	.256	.683	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.038	3.396	3.659
30	.256	.683	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.030	3.385	3.646
40	.255	.681	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	2.971	3.307	3.551
60	.254	.679	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	2.915	3.232	3.460
120	.254	.677	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	2.860	3.160	3.373
$\infty$	.253	.674	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	2.807	3.090	3.291

$\nu$  = grados de libertad.

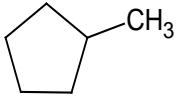
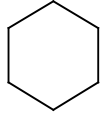
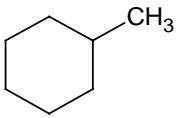
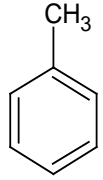
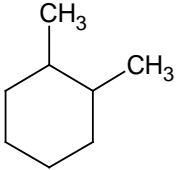
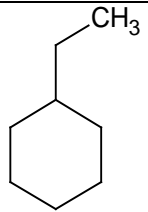
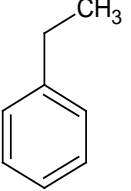
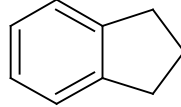
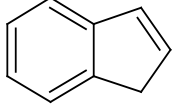
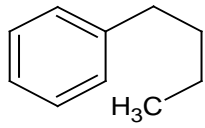
<sup>a</sup>Adaptada con permiso de *Biometrika Tables for Statisticians*, vol. 1, 3a. ed., E.S. Pearson y H.O. Hartley, Cambridge University Press, Cambridge

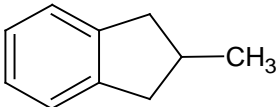
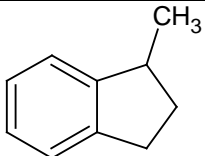
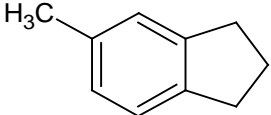
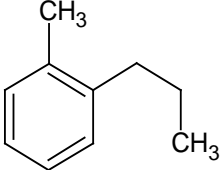
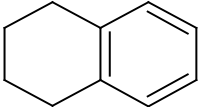
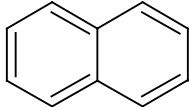
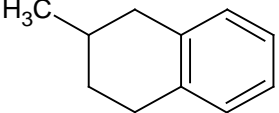
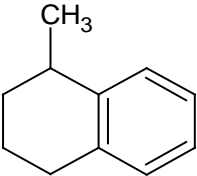
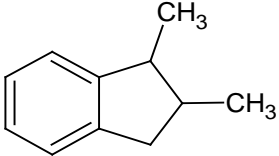
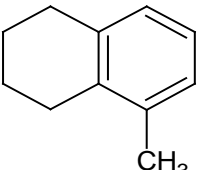
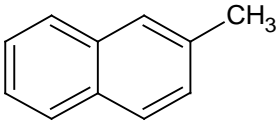
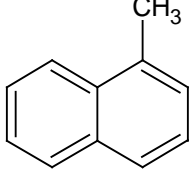
Fuente: Diseño de experimentos- Montgomery

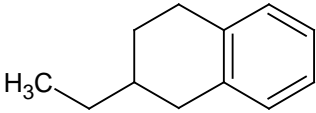
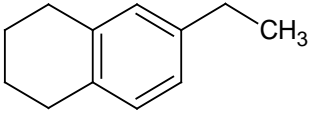
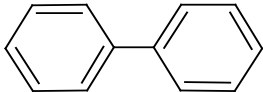
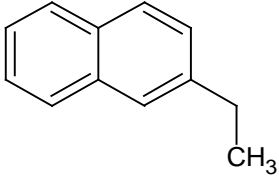
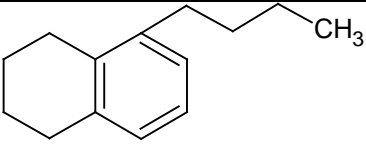
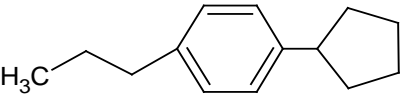
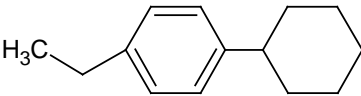
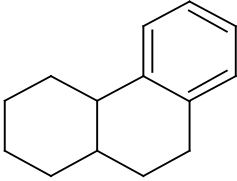
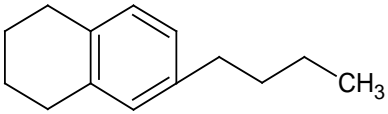
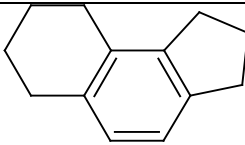
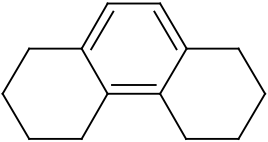
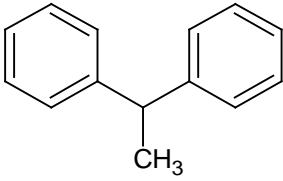
## ANEXO C. Productos identificados

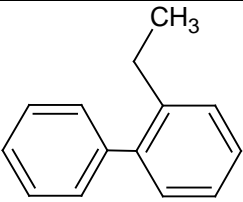
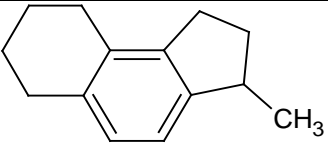
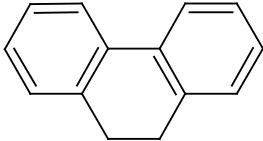
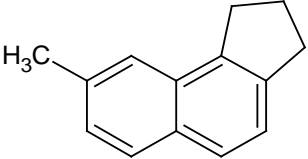
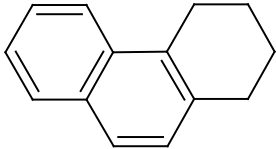
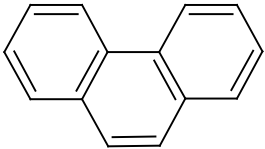
En la tabla 15 se muestran las estructuras y nombres de los productos identificados.

**Tabla 15.** *Productos identificados.*

 Metilciclopentano	 Ciclohexano
 Metilciclohexano	 Tolueno
 Dimetilciclohexano	 Etilciclohexano
 Etilbenceno	 2,3-dihidro-1H-indeno
 Indeno	 Butilbenceno

 <p>2-Metil-2,3-dihidro-1H-indeno</p>	 <p>1-Metil-2,3-dihidro-1H-indeno</p>
 <p>5-Metil-2,3-dihidro-1H-indeno</p>	 <p>1-metil-2-propenilbenceno</p>
 <p>1,2,3,4-tetrahidronaftaleno</p>	 <p>Naftaleno</p>
 <p>2-metil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno</p>	 <p>1-metil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno</p>
 <p>1,2-dimetil-2,3-dihidro-1H-indeno</p>	 <p>5-metil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno</p>
 <p>2-metilnaftaleno</p>	 <p>1-metilnaftaleno</p>

 <p>2-etil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno</p>	 <p>6-etil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno</p>
 <p>Bifenil</p>	 <p>2-etilnaftaleno</p>
 <p>5-butil-1,2,3,4-terahidronaftaleno</p>	 <p>Ciclopentilpropilbenceno</p>
 <p>Ciclohexiletilbenceno</p>	 <p>1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahidrofenantreno</p>
 <p>6-butil-1,2,3,4-tetrahidrofenantreno</p>	 <p>2,3,6,7,8,9-hexahidro-1H-benc[e]indeno</p>
 <p>1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofenantreno</p>	 <p>Iso-etiliden-bisbenceno</p>

 <p>2-etilbifenilo</p>	 <p>Ciclopenta[a]-2,3-dihidrometil-1H-indeno</p>
 <p>9,10-dihidrofenantreno</p>	 <p>Metilciclopentanaftaleno</p>
 <p>1,2,3,4-tetrahidrofenantreno</p>	 <p>Fenantreno</p>

## ANEXO D. Tratamiento de muestras y resultados.

Las muestras líquidas fueron tomadas en viales de 1,5 ml, se tomó registro de la masa de la muestra, para así agregar el 2% hexadecano como estándar externo. A continuación, las muestras fueron sometidas a cromatografía de gases. El equipo fue previamente calibrado obteniendo los factores de respuesta que se muestran en la tabla 16.

**Tabla 16.** Factores de respuesta obtenidos a partir de las curvas de calibración.

	<b>Factor de respuesta</b>
<b>Ciclohexano</b>	1,12
<b>1,2,3,4-Tetrahidronaftaleno</b>	1,09
<b>Naftaleno</b>	1,11
<b>Bifenilo</b>	1,09
<b>Hexadecano</b>	1,00
<b>9,10-Dihidrofenantreno</b>	1,11
<b>Fenantreno</b>	1,07

El porcentaje en peso es calculado con la expresión (5):

$$\%wt = \frac{\%STD_{Real} * Area_i}{FR * Area_{STD}} \quad (5)$$

Donde  $i$  hace referencia a cada uno de los productos,  $STD$  al estándar externo y  $FR$  al factor de respuesta del compuesto calibrado más cercano.

El algoritmo de programación con el cual se llevó a cabo el tratamiento de los resultados, fue desarrollado en el lenguaje de programación Visual Basic integrado a la herramienta de macros de Microsoft Excel. El programa cumple con las siguientes funciones:

- Identifica y asigna el nombre, peso y formula molecular de más del 98%p/p de los productos.
- Calcular el porcentaje en peso real para cada producto con base en la masa real de estándar externo agregado.
- Hallar las moles de los productos identificados que corresponden al 99,8%p/p aproximadamente y normalizarlas teniendo en cuenta el peso molecular.
- Hallar la masa de cada uno de los productos con el porcentaje en peso y la masa total de la muestra líquida.
- Hallar la masa de carbono inicial y final de cada uno de los productos identificados, para así llevar un control de la pérdida gaseosa.
- Hallar los rendimientos hacia cada uno de los productos identificados.

Para la ejecución del programa se requiere los siguientes valores de entrada y se obtienen los datos de salida como se presenta en la tabla 17.

**Tabla 17:** Variables de entrada y salida del algoritmo de programación.

<b>Variables de entrada</b>	<b>Variables de salida</b>
Estándar interno de la carga.	Masa de cada uno de los productos.
Estándar internos de la muestra.	Moles de los productos identificados.
Tiempos de retención.	Porcentaje en peso
Áreas de pico obtenidas del análisis cromatográfico.	Masa de carbono inicial y final
Masa de la muestra.	Selectividad hacia HCK y HDA.
	Conversión

La figura 15 presenta el ambiente virtual de las hojas de Excel en el cual se ingresa los datos de entrada, los cuales están señalados por un fondo azul.

**Figura 15.** Captura de pantalla de las variables de entrada del algoritmo en la hoja de Excel en la que se desarrolla (a) Muestra. (b) Carga.

B	C	D	E	F	G
	Relative Response Factor			mass [g]	%ISTD
Cyclohexane	1,121		vial	1,422	1,975
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	1,094		ISTD	0,029	
Naphthalene	1,108				
Biphenyl	1,092		area de hexadecano		
Hexadecane	1,000				
9,10-Dihydrophenanthrene	1,110				
Phenanthrene	1,072				
			Calcular	LIMPIAR	
Compound	Retention Time (RT)	Expected RT	Type	Area	Real Ammount (%wt)
	10,21361351	0	BB	0,05092239	
	10,52706337	10,51	VB S	49401,5156	
	11,23707581	0	BV	3,96687317	
	26,52093697	0	BB	8,73304653	
	30,98905563	0	BV	7,44542265	
	32,05163956	32,02	VB	1338,2937	
	32,71060562	0	VB	5,55155706	
	32,94672775	0	BV	33,42416	
	33,11436844	0	VB	27,2105789	
	35,47398376	0	BB	393,82431	
	36,38755798	0	BB	157,491745	
	37,53099442	0	BV	8,2680912	
	37,75803375	0	VB	213,082687	
	38,70493698	38,66	BB	643,25061	

(a)

A	B	C	D	E	F	G
	Relative Response Factor				mass [g]	%ISTD
	Cyclohexane	1,12147		vial	1,430	1,935
	1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	1,0937		ISTD	0,028	
	Naphthalene	1,1083				
	Biphenyl	1,0916				
	Hexadecane	1				
	9,10-Dihydrophenanthrene	1,1096				
	Phenanthrene	1,0717				
Compound	Retention Time (RT)	Expected RT	Type	Area	Real Ammount (%wt)	
Ciclohexano	10,51204205	10,51	BB S	119025,07	74,208	
Hexadecano	32,08053589	32,02	BB	2766,74805	1,935	
Fenantreno	38,81079865	38,66	BV	3392,57471	2,213	
					78,356	

(b)

En la figura 16 se muestra el programa completamente ejecutado, en verde y amarillo se presentan los resultados de los caculos hechos por el programa.

Figura 16: Pantalla de la ejecución del programa para el tratamiento de los datos.

Compound	Retention Time (RT)	Expected RT	Type	Area	Real Amount	(PESO MOLECU	Moles	%moles	masa	FORMULA	MASA C.	Moles C	Rendimiento
Metilciclopentano	10,2099241	0	VB	69,98671722	0,095058963	84,15948	0,00113	0,00109	0,00140	C6H12	72,06420		
ciclohexano	10,52241611	10,51	VB S	62999,12891	85,56812057	84,15948	1,01674	0,98223	1,26256	C6H12	72,06420		
metilciclohexano	11,23536968	0	VB X	6,071145058	0,00824609	98,18606	0,00008	0,00008	0,00012	C7H14	84,07490		
etilciclohexano	12,44971466	0	VV	54,5182938	0,075320254	112,21260	0,00068	0,00065	0,00112	C8H16	96,08560	1,166E-05	0,037648588
Bifenilo	26,52242851	0	BB	7,1369977	0,00933991		0,00000	0,00000	0,00015				0
2-etilnftaleno	27,0902729	0	BB	10,00446129	0,013960317	154,21000	0,00009	0,00009	0,00021	C12H10	144,12840	1,429E-06	0,005037504
ciclopentilpropilbenceno	30,26435471	0	VV	3,329813147	0,005483697	156,22368	0,00004	0,00003	0,00008	C12H12	144,12840	5,614E-07	0,001953257
ciclohexiletilbenceno	30,39854813	0	VB	3,514555693	0,004904243	160,26000	0,00003	0,00003	0,00007	C14H20	168,14980	4,304E-07	0,001702862
cis-trans-1,2,3,4,4a,9,10,10a-Octahidri	30,73775864	0	VB	6,454866793	0,009007183	188,31400	0,00005	0,00005	0,00013	C14H20	168,14980	7,904E-07	0,002661577
6n-butil-1,2,3,4-Tetrahidrofenantreno	30,99226952	0	VV	7,253907861	0,010129705	186,29300	0,00005	0,00005	0,00015	C14H18	168,14980	8,889E-07	0,003025749
Hexadecane	31,14751434	32,02	VV	9,016400337	0,012581568		0,00000	0,00000	0,00019				0
Iso-Octahidrofenantreno	31,24363899	0	VV	6,216783524	0,008674957	188,30900	0,00005	0,00004	0,00013	C14H20	168,14980	7,612E-07	0,002563474
Iso-Octahidrofenantreno	31,24363899	0	VV	6,423548222	0,008963478		0,00000	0,00000	0,00013				0
Iso-Octahidrofenantreno	32,05392456	32,02	VB	1322,731323	2,014822292		0,00000	0,00000	0,02973				0
Iso-Octahidrofenantreno	32,55134964	0	VV	11,85355048	0,016548926		0,00000	0,00000	0,00024				0
Iso-Octahidrofenantreno	32,71099328	0	VV	39,99868393	0,055814532	186,29300	0,00030	0,00023	0,00062	C14H18	168,14980	4,899E-06	0,016671836
Iso-Octahidrofenantreno	32,95150757	0	VV	40,04380035	0,055877487		0,00000	0,00000	0,00082				0
Iso-Octahidrofenantreno	33,11845779	0	VB	32,21689496	0,044358542		0,00000	0,00000	0,00066				0
Iso-Octahidrofenantreno	33,86261749	0	BB	9,078762054	0,012668586	168,23900	0,00008	0,00007	0,00019	C14H14	168,14980	1,112E-06	0,004190195
Iso-Octahidrofenantreno	34,14099121	0	VB	5,286382053	0,007379457	162,26100	0,00004	0,00004	0,00011	C14H14	168,14980	6,475E-07	0,002253011
Iso-Octahidrofenantreno	35,47591562	0	VB	4,9512323	0,597325329	160,25000	0,00331	0,00320	0,00881	C14H12	168,14980	5,241E-05	0,184403946
Iso-Octahidrofenantreno	36,3889122	0	BB	141,8590627	0,194738868	186,29270	0,00105	0,00101	0,00287	C14H16	168,14980	1,709E-05	0,058168721
Iso-Octahidrofenantreno	37,53702545	0	VB	43,37889339	0,067776378	186,29800	0,00036	0,00035	0,00100	C14H14	168,14980	5,947E-06	0,020244303
Iso-Octahidrofenantreno	37,7673912	0	VB	322,859314	0,44321248	182,26100	0,00243	0,00235	0,00654	C14H14	168,14980	3,889E-05	0,135316545
Iso-Octahidrofenantreno	38,73410034	38,66	BB	1081,812256	1,537601435	178,22920	0,00663	0,00833	0,02269	C14H10	168,14980	0,0001349	0,480062284
<b>Total</b>	<b>mass</b>	<b>30,83440537</b>					<b>Total mol</b>	<b>1,00000</b>			<b>Totalmas C</b>	<b>0,0002724</b>	
	<b>Product wt</b>	<b>3,117547102</b>					<b>Product n</b>	<b>0,01594</b>					
	<b>%wtHID</b>	<b>1,291031228</b>					<b>%HID</b>	<b>0,00685</b>					
	<b>%wtHCK</b>	<b>0,288854436</b>					<b>%HCK</b>	<b>0,00076</b>					

El código y el programa completo serán anexados en un archivo extra para su posterior ejecución

## ANEXO E. Resultados para los ensayos de reactividad.

A continuación se muestran los resultados de los ensayos de HCK de fenantreno para la conversión (tabla 18), selectividad hacia productos hidrocraqueados (tabla 19) y selectividad hacia moléculas cuyo craqueo produce butano (tabla 20).

**Tabla 18.** Resultados de conversión de fenantreno en ensayos de HCK a diferentes niveles de T, LHSV y [CBZ].

T (K)	Concentración de carbazol, [CBZ], (ppm)								
	0			8			36		
	Velocidad espacial, LHSV, (h <sup>-1</sup> )								
	1,3	1,8	2,2	1,3	1,8	2,2	1,3	1,8	2,2
623	58,8	60,0	52,0	70,3	59,6	48,8	65,7	60,5	51,5
638	66,8	66,6	52,2	72,9	58,8	62,2	69,2	65,5	54,9
653	79,8	76,2	67,0	79,7	73,2	64,8	78,3	71,6	57,4

**Tabla 19.** Resultados de selectividad hacia productos hidrocraqueados en ensayos de HCK de fenantreno.

T [K]	Concentración de carbazol, [CBZ], (ppm)								
	0			8			36		
	Velocidad espacial, LHSV, (h <sup>-1</sup> )								
	1,3	1,8	2,2	1,3	1,8	2,2	1,3	1,8	2,2
623	22,4	10,1	18,3	20,4	13,9	9,0	13,2	16,1	6,7
638	32,8	23,4	23,2	18,2	22,8	17,9	18,0	22,1	8,5
653	59,7	49,5	47,9	52,1	43,5	28,4	41,1	39,4	12,1

**Tabla 20.** Resultados de selectividad hacia moléculas cuyo craqueo produce butano.

T [K]	Concentración de carbazol, [CBZ], (ppm)								
	0			8			36		
	Velocidad espacial, LHSV, (h <sup>-1</sup> )								
	1,3	1,8	2,2	1,3	1,8	2,2	1,3	1,8	2,2
623	0,57	0,00	0,45	0,38	0,00	0,00	0,00	0,32	0,00
638	0,73	0,50	0,59	0,41	0,38	0,21	0,37	0,50	0,00
653	0,86	0,82	0,78	0,85	0,75	0,61	0,80	0,80	0,00

## ANEXO F. Certificados de análisis.

A continuación se muestra el certificado del análisis del ciclohexano figura 17 y del fenantreno figura 18.

**Figura 17: Certificado de análisis de Ciclohexano**


**SIGMA-ALDRICH®** sigmaaldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA  
Website: www.sigmaaldrich.com  
Email USA: techserv@sial.com  
Outside USA: eurtechserv@sial.com

**Certificate of Analysis**

Product Name: Cyclohexane - Laboratory Reagent, ≥99.8%

Product Number: C100307  
Batch Number: MKBT4930V  
Brand: SIAL  
CAS Number: 110-82-7  
Formula: C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>  
Formula Weight: 84.16 g/mol  
Quality Release Date: 15 DEC 2014



Test	Specification	Result
Appearance (Color)	Colorless	Colorless
Appearance (Form)	Liquid	Liquid
Infrared Spectrum	Conforms to Structure	Conforms
Purity (GC)	≥ 99.80 %	99.99 %
Residue on Evaporation	≤ 0.005 %	0.001 %

*Ali Abasi*  
Ali Abasi, Manager  
Quality Control  
Milwaukee, WI US

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

Version Number: 1

Page 1 of 1

Figura 18: Certificado análisis de fenantreno.

**SIGMA-ALDRICH**

[sigmaaldrich.com](http://sigmaaldrich.com)

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)

Email USA: [techserv@sigmaaldrich.com](mailto:techserv@sigmaaldrich.com)

Outside USA: [surtechserv@sigmaaldrich.com](mailto:surtechserv@sigmaaldrich.com)

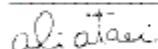
## Certificate of Analysis

Product Name:  
Phenanthrene - 98%

Product Number: P11400  
Batch Number: MKBT8628V  
Brand: ALDRICH  
CAS Number: 85-01-8  
MDL Number: MFCD00001188  
Formula: C14H10  
Formula Weight: 178.23 g/mol  
Quality Release Date: 02 FEB 2015



Test	Specification	Result
Appearance (Color)	White to Light Beige	Off-White
Appearance (Form)	Powder or Crystals	Powder
Infrared Spectrum	Conforms to Structure	Conforms
Purity (HPLC)	≥ 97.5 %	99.6 %



Ali Ataei, Manager  
Quality Control  
Milwaukee, WI US

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at [SigmaAldrich.com](http://SigmaAldrich.com). For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

Version Number: 1

Page 1 of 1