

**ESTUDIO CINÉTICO DEL HIDROTRATAMIENTO DE NAFTA DE FCC
SOBRE UN CATALIZADOR CoMo/ γ -Al₂O₃**

**CARLOS EDUARDO BRAVO VILLARREAL
GUSTAVO ALBERTO GRANADOS ZARTA**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

**ESTUDIO CINÉTICO DEL HIDROTRATAMIENTO DE NAFTA DE FCC
SOBRE UN CATALIZADOR COMO γ -Al₂O₃.**

**CARLOS EDUARDO BRAVO VILLARREAL
GUSTAVO ALBERTO GRANADOS ZARTA**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial
para optar al título de Ingeniero Químico**

Directora

Prof. SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE

Co-director

Prof. ARISTÓBULO CENTENO HURTADO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue posible gracias a la financiación de la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la UIS a través del proyecto 5434.

La Universidad Industrial de Santander, en especial a la escuela de Ingeniería Química, por la oportunidad de formarnos como profesionales.

La profesora Sonia Giraldo, por su comprensión y valiosas contribuciones en el desarrollo de este trabajo.

El profesor Aristóbulo Centeno, por transmitirnos gran parte de su valiosa experiencia y su pasión por la investigación.

Al Ingeniero David Pérez, por su orientación en el desarrollo de este proyecto.

A nuestros amigos y compañeros del CICAT, por su colaboración y apoyo en la realización de esta investigación.

Quiero dedicar este trabajo a Dios y a mi familia.

En especial a mi mamá, mi papá, y hermano, quienes con su apoyo y ayuda, me permitieron alcanzar mis objetivos.

A mis amigos, por el gran equipo y amistad que formamos.

Carlos E. Bravo Villarreal.

Dedico este trabajo a Dios por haberme dado salud, por su amor e infinita bondad que me permitieron llegar a este momento y superar las dificultades.

A mi papá por su comprensión, paciencia, confianza y el apoyo que me brindó para culminar mi carrera profesional.

A mi mamá por sus consejos, por el amor que siempre me ha brindado.

A mi hermano Fabio y mi hermanita María Isabel, porque siempre he contado con su apoyo y comprensión y se convirtieron en un motivo de unidad y fuerza para lograr mis metas.

A mi tía Adela y su esposo Mauricio por la oportunidad que me brindaron.

Gustavo A. Granados Zarta

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	16
1. MODELO CINÉTICO	19
1.1 SELECCIÓN DEL MODELO CINÉTICO	19
1.2 ESQUEMAS DE REACCIÓN.....	19
1.3 DEDUCCIÓN DEL MODELO CINÉTICO	21
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	26
2.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.....	26
2.2 PROTOCOLO DE REACCIÓN O EVALUACION CATALITICA.....	27
2.3 REACCIONES	28
3. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS	30
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
5. CONCLUSIONES	41
6. RECOMENDACIONES.....	42
7. BIBLIOGRAFÍA.....	43
8. ANEXOS.....	48

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de reacción del 2MT.	20
Figura 2. Esquema de reacción del TMP	20
Figura 3. Conversiones experimentales HDS y HIDO variando la concentración de 2MT a 1, 1,5 y 2% para una concentración fija de TMPs. 10%.	34
Figura 4. Conversiones de 2MT y TMPs en función de la temperatura, para una mezcla de concentración de 2% de 2MT y 20% de TMPs.	36
Figura 5. Dispersión de los datos experimentales, actividad en HDS calculada por el modelo vs la experimental.	37
Figura 6. Dispersión de los datos experimentales, actividad en HIDO calculada por el modelo vs la experimental.	38

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición de la carga modelo.	28
Tabla 2. Variación de las concentraciones en la carga de alimento para las reacciones de HDS de una Nafta de FCC simulada, las cuales se llevaron a cabo a 250, 260 y 270°C.	29
Tabla 3. Conversiones experimentales para HDS y HIDO.	35
Tabla 4. Factores de frecuencia y propiedades termodinámicas estimadas a partir de la simulación comparada con valores reportados en la literatura [14,16].	40

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. COCIENTE ENTRE LAS PRESIONES PARCIALES DE CADA COMPUESTO Y LA PRESIÓN TOTAL DEL SISTEMA EN FUNCIÓN DE LAS CONVERSIONES 2MT Y TMPs.	48
ANEXO B. INTERFAZ GRÁFICA DEL ALGORITMO GENÉTICO	49
ANEXO C. INTERFAZ GRÁFICA DEL MÉTODO NELDER-MEAD SIMPLEX	50
ANEXO D. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS	51

TÍTULO: ESTUDIO CINÉTICO DEL HIDROTRATAMIENTO DE NAFTA DE FCC SOBRE UN CATALIZADOR $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.*

AUTORES: BRAVO V. Carlos E., GRANADOS Z. Gustavo A.**

PALABRAS CLAVES: Hidrodesulfuración, Hidrogenación de olefinas, Cinética, Nafta de FCC, Algoritmo Genético.

RESUMEN

En esta investigación se determinó un modelo cinético para el hidrotratamiento de la nafta de FCC de la gasolina que considera las reacciones simultáneas de hidrodesulfuración (HDS) de 2-metiltofenos e hidrogenación (HIDO) de 2,4,4-trimetilpentenos sobre el catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para tal efecto se realizaron una serie de reacciones donde se variaron las concentraciones de los reactivos para cubrir un amplio rango de velocidades espaciales en un intervalo de temperatura de 250-270°C.

Los parámetros del modelo, fueron determinados aplicando algoritmos genéticos y luego refinados aplicando el método de Nelder-Mead Simplex. A pesar de considerar la simplificación de un solo sitio para la adsorción competitiva de los dos reactivos sobre la superficie del catalizador, el modelo obtenido conduce a una cerrada predicción de los resultados experimentales y demuestra que la estrategia matemática desarrollada, resultó ser adecuada para la predicción de los parámetros, en estos casos en donde el número de experimentos es relativamente bajo. A partir del modelo cinético considerado fue posible determinar los parámetros cinéticos y termodinámicos tales como, energías de activación, calores de adsorción y factores de frecuencia, con una aproximación bastante aproximada. Los resultados fueron validados estadísticamente mediante la determinación de los intervalos de confianza para cada parámetro estimado y comparados con valores reportados en la literatura. En general, los parámetros calculados aportan valiosa información para el diseño de reactores.

*Proyecto de grado.

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química.
Prof. Sonia A Giraldo. Prof. Aristóbulo Centeno

TITTLE: KINETIC STUDY OF THE HYDROTREATING OF FCC
NAPHTHA ON A CoMo/ γ -Al₂O₃. CATALYST*

AUTHOR: BRAVO V. Carlos E., GRANADOS Z. Gustavo A.**

KEY WORDS: Hidrodesulfurization, Olefins hydrogenation, Kinetic, FCC Naphtha,
Genetic Algorithm.

ABSTRACT

In this investigation a kinetic model for the hydrotreating of FCC naphtha was determined using a CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst and taking into account two simultaneous reactions, the desulfuration of 2-methyltiophene and the hydrogenation of trimethylpentenes in the range 250-270°C.

Parameters were calculated using Genetic Algorithms and afterwards refined using the Nelder-Mead Simplex method. The obtained model leads to closed predictions of the experimental results, despite of considering the existence of only one site for the competitive adsorption of both reactants on the catalyst surface. This fact demonstrates that the mathematic strategy used to calculate parameters is adequate, especially in cases where experimental dates are scarce. Using the proposed kinetic model it was possible to determine kinetic and thermodynamic parameters like activation energies, heat of adsorptions and frequency factors with acceptable accuracy. The results weres statistically validated by determining confidence intervals for each parameter estimated and by comparing it with reported values in literature. In general, the calculated parameters provide valuable information for the design of reactors.

*Grade work.

** Engineering Physical-Chemical Faculty, Chemical Engineering School.
Prof. Sonia A Giraldo. Prof. Aristóbulo Centeno

INTRODUCCIÓN

La reducción de los niveles de contaminantes en los combustibles se ha constituido en uno de los principales retos de la industria de la refinación, debido a las cada vez más exigentes restricciones ambientales especialmente en cuanto a niveles de azufre se refiere [1,2]. En Colombia la resolución 1180 del 21 junio del 2006 decretó que para diciembre de 2010 el contenido de azufre en la gasolina debe estar alrededor de 300 ppm. [3]. En consecuencia para alcanzar estos estándares de calidad es necesario implementar nuevos diseños en sistemas catalíticos para mejorar y optimizar los procesos de purificación.

El hidrotratamiento (HDT) es la técnica de más aplicación para eliminar en el origen la mayor cantidad de heteroátomos (N, S, O) y aromáticos, presentes en las diferentes fracciones del petróleo que se manejan en las refinerías. El empleo de los catalizadores adecuados es la clave para lograr de una manera selectiva esa eliminación [4]. Una especial atención se debe tener en el proceso de HDT, específicamente en la hidrosulfuración (HDS) de la nafta de craqueo (FCC), la cual constituye alrededor de un 30% de la gasolina y aporta entre un 80 y un 90% del azufre de ésta [2,5,6]. Esta nafta también contiene una cantidad considerable de olefinas que son las que más contribuyen al número de octano (RON) de la gasolina. Las olefinas son hidrogenadas durante la HDS, perdiendo así esta propiedad. Por lo tanto, los catalizadores para la HDS de la nafta de FCC, deben ser lo suficientemente selectivos para que hagan una desulfuración profunda sin una disminución apreciable del RON [7]. Concretamente, los catalizadores para el HDT de la nafta de FCC deben obedecer al criterio de favorecer la reacción de desulfuración y evitar las de hidrogenación de olefinas (HIDO), o sea presentar una alta selectividad (HDS/HIDO).

Actualmente, se han desarrollado diversos catalizadores que favorecen las reacciones de HDS; el catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y modificaciones de éste han sido objeto de distintas investigaciones buscando mejorar su rendimiento y en general comprender los fenómenos inherentes al proceso catalítico que permita un mayor control en los procedimientos de refinación de la nafta de FCC [4,5,8,9].

Un análisis cinético para este tipo de reacciones sería un aporte importante cuando se quiere establecer mecanismos de reacción y bases para el diseño de los reactores. Además, un adecuado y consistente modelo cinético permite la determinación de parámetros cinéticos y termodinámicos, que no serían fácilmente determinables por procedimientos de medición directa. Este tipo de investigaciones difieren dependiendo de los componentes del alimento y las cantidades relativas de éstos [10,11], por tal razón, existen diferentes expresiones cinéticas [12,13] que indican de acuerdo a los compuestos utilizados propiedades comparables que permiten establecer condiciones óptimas de operación a nivel industrial. Varios autores han reportado trabajos en este sentido, Vanrysselberghe y Froment [14], desarrollaron un modelo cinético aplicando un método diferencial para la HDS del dibenzotiofeno y una rutina de Marquardt para estimar los parámetros. Froment [15] estudió la cinética de la hidrogenólisis del tiofeno empleando un método integral y Marquardt como herramienta matemática.

Para deducir modelos cinéticos es de gran importancia considerar la existencia de sitios activos en la superficie del catalizador para las reacciones involucradas. Varios estudios sugieren la existencia de más de un tipo de sitio activo en el catalizador [14,16,17] para las dos reacciones mencionadas anteriormente, pero autores como Kasztelan y Guillaume [18,19], Okamoto et al [20], Hatanaka et al. [21], Perot et al [22,23], han demostrado que trabajar con un solo tipo de sitio activo conlleva simplicidad en el desarrollo del modelo, porque disminuye el número de constantes cinéticas para determinar y los resultados obtenidos no

difieren significativamente con respecto a modelos basados en la existencia de dos tipos de sitios activos.

En este trabajo, se pretende desarrollar una ley de velocidad reproducible que se ajuste a los resultados experimentales, con base en un modelo cinético propuesto por Perot et al. [22] para el HDT de la nafta de FCC, donde aplica los principios de adsorción formulados por Langmuir y los aportes de Hinshelwood que explican los mecanismos catalíticos del proceso global y determina los pasos limitantes de la reacción por medio de la experimentación. Para ello, se consideran dos reacciones simultaneas, HDS y HIDO, utilizando una carga representativa de las naftas reales compuesta por 2-metil-tiofeno (2MT) y una mezcla de olefinas externas e internas (2,4,4 TMP) sobre el catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Asumiendo una competencia de las reacciones estudiadas sobre un solo tipo de sitio activo, se establece las expresiones matemáticas y se resuelven simultáneamente mediante la aplicación de algoritmos genéticos (AG); estos algoritmos son un método de búsqueda directo apropiado para este tipo de investigaciones, donde se requiere ajustar varios parámetros cinéticos y no se cuenta con suficiente información. Los resultados suministrados por el AG se refinarán aplicando el método de Nelder-Mead Simplex para la obtención de soluciones óptimas locales, las cuales se validan estadísticamente para medir la confiabilidad y precisión de los factores de frecuencia y las propiedades termodinámicas estimadas mediante la obtención de los intervalos de confianza.

1. MODELO CINÉTICO

En este capítulo se presenta las principales consideraciones para el planteamiento de las leyes de velocidad de las reacciones de HDS y HIDO llevadas a cabo sobre la superficie del catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃. Se describen los esquemas de las reacciones estudiadas, los mecanismos catalíticos y se hacen consideraciones adicionales para el planteamiento del modelo.

1.1 SELECCIÓN DEL MODELO CINÉTICO

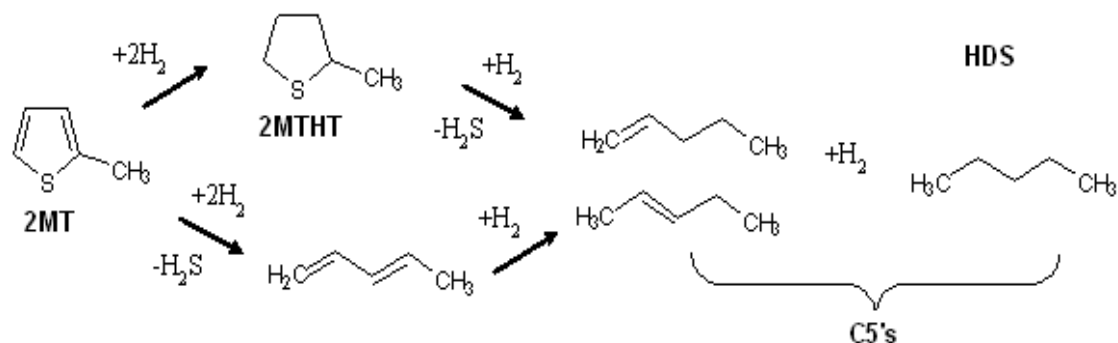
Para desarrollar el análisis cinético de las reacciones simultáneas de desulfuración de 2-metiltofeno e hidrogenación de trimetilpentenos con el objetivo de estimar sus propiedades termodinámicas, se seleccionó un modelo cinético propuesto por Perot et al [22], el cual considera el efecto competitivo de adsorción entre los compuestos involucrados en la reacción (2MT y una olefina ramificada) sobre el mismo tipo de sitio activo. Adicionalmente, se considera una adsorción disociativa de H₂S y H₂ sobre la superficie del catalizador [22].

La teoría clásica del Langmuir y los aportes de Hinshelwood fueron utilizados para determinar los mecanismos catalíticos y el paso controlante de la velocidad que fueron incluidos en la deducción del modelo propuesto por Perot [13,22].

1.2 ESQUEMAS DE REACCIÓN

Los productos de reacción del 2MT y TMP se basaron en los esquemas de reacción reportados en trabajos realizados en el CICAT por Perez-Martínez [4].

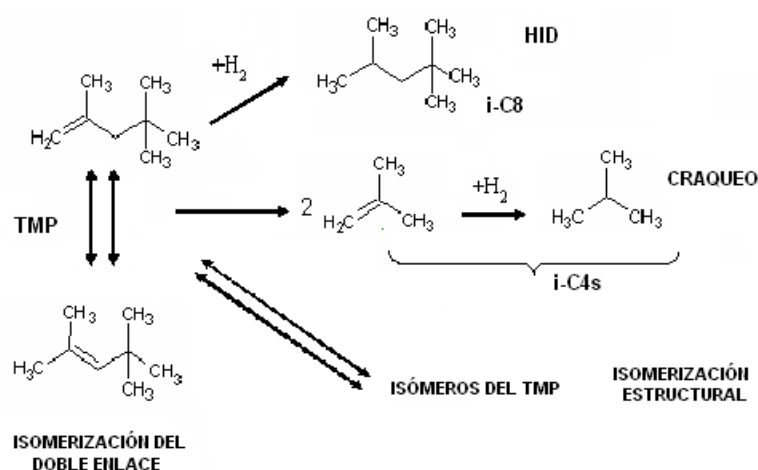
Figura 1. Esquema de reacción del 2MT.



Fuente. D. Pérez Martínez et al. [4]

La reacción de HDS del 2-MT se muestra en la Figura 1, la cual presenta dos rutas principales; una ruta hidrogenante donde se resalta el producto intermedio hidrogenado 2-metiltetrahidrotiofeno (2-MTHT), y una ruta que conduce a la producción de 1-penteno, 2-penteno y n-pentano (C5's) siendo éstos los únicos productos desulfurados del 2-MT [4] tenidos en cuenta.

Figura 2. Esquema de reacción del TMP



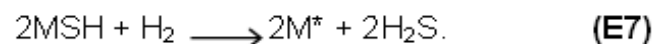
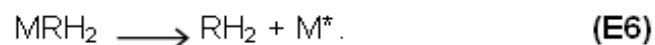
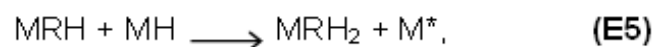
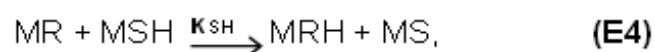
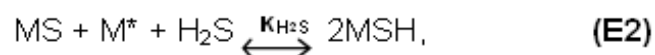
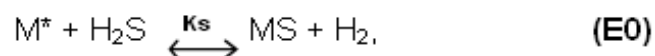
Fuente. D. Pérez Martínez et al. [4].

En la Figura 2 se presenta el esquema de reacción de los TMPs que comprende la reacción de HIDO directa del TMP hacia la producción de isooctano (i-C8), la isomerización del doble enlace, isomerización estructural y craqueo de las olefinas ramificadas, en donde los productos del TMP poseen un menor número de octano debido principalmente a la saturación de las olefinas [7,24].

En el modelo cinético planteado se seleccionó la ruta directa de HIDO que conduce a la producción de i-C8, ya que esta ocurre en mayor proporción con respecto a las demás rutas.

1.3 DEDUCCIÓN DEL MODELO CINÉTICO

Los mecanismos de reacción considerados en el modelo cinético se describen a continuación. En las Ecuaciones E0-E7 y E8-E14 se presentan los mecanismos considerados para las reacciones de HIDO del TMP y HDS de 2MT, respectivamente.

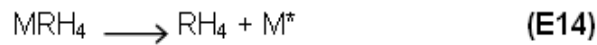
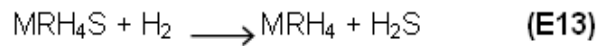
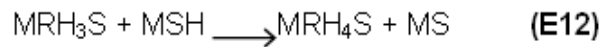
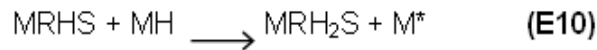
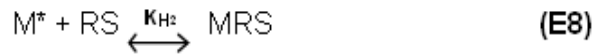


Fuente. Perot et al. [22].

Las ecuaciones (E0)-(E4) definidas anteriormente, describen los pasos elementales de los mecanismos involucrados en el modelo cinético para la HIDO del TMP. El paso (E0), es aquel que corresponde a la creación de sulfuros metálicos (MS) a partir del sitio M^* (sitio en la superficie del catalizador donde ocurre la adsorción), que se relaciona directamente con el estado de equilibrio de sulfuración de la superficie catalítica; es decir, la especie (MS) es la fase activa del catalizador, evitando la necesidad de postular un modelo más complejo con dos sitios independientes [22].

El H_2 y el H_2S son activados mediante una disociación heterolítica en los pasos (E1) y (E2). La adsorción del TMP (identificado como R), se realiza en el paso (E3). Para el modelo descrito aquí [22], se supone como limitante de la velocidad de reacción el paso (E4), que corresponde al primer hidrógeno transferido del grupo $-SH$ (tiol) al TMP adsorbido; posteriormente en los pasos (E5) y (E6), ocurre la transferencia del segundo hidrógeno desde las especies MH y la desorción de los productos hidrogenados ($i-C_8$) con una regeneración simultánea de los sitios M^* respectivamente. Con el fin de equilibrar el esquema global de la reacción, el paso (E7) fue propuesto, ya que evidencia la participación del H_2S en la producción de las especies MS y MSH en la superficie del catalizador, donde es regenerado al final del ciclo catalítico para que no aparezca en la reacción global [22,23]. De la misma forma se definen los mismos mecanismos para la HDS del 2MT, que se muestran en las ecuaciones E8-E14. Los primeros 3 pasos, son idénticos a los mecanismos descritos anteriormente para la HID del TMP ((E0), (E1) y (E2)). La adsorción del 2MT (identificado como RS), se evidencia en el paso (E8). Para la reacción de HDS se considera como paso limitante de la reacción, la hidrogenación del ciclo tiofénico antes de la ruptura del enlace C-S, es decir, el primer hidrógeno transferido al 2MT adsorbido que se describe en el paso (E9). El paso (E10) da lugar a la segunda hidrogenación del grupo MH; los pasos elementales subsecuentes, conducen a la desorción de los productos desulfurados (C_5s) con una regeneración parcial de los sitios M^* , reportados en

los pasos (E11)-(E14). Al igual que para el caso de HIDO, para la HDS, el paso (E7) permite el equilibrio del sistema global de reacción con la recuperación completa de las especies M^* evitando el consumo excesivo de H_2S [22].



Fuente. Perot et al. [22].

En los mecanismos propuestos anteriormente, se considera que los pasos (E0)-(E3) y (E8), están en equilibrio; los pasos (E5)-(E7) y (E10)-(E14) correspondientes a la desorción y equilibrio para el sistema global de reacción de HIDO y HDS, no forman parte de las ecuaciones de velocidad puesto que no contribuyen al planteamiento del modelo cinético, ya que se han definido la adsorción en un sitio único de reacción y los pasos limitantes de la velocidad como criterios para la postulación del modelo cinético. Con estas consideraciones se obtuvieron las ecuaciones de velocidad de las reacciones HIDO y HDS, las cuales se muestran a continuación:

$$r_{\text{HID}} = k_{\text{HID}} \frac{(K_{\text{R}}P_{\text{R}})(K_{\text{H}_2\text{S}}P_{\text{H}_2\text{S}})^{1/2} \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}}P_{\text{H}_2}} \right)^{1/2}}{\left[1 + (K_{\text{R}}P_{\text{R}}) + (K_{\text{RS}}P_{\text{RS}}) + \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}}P_{\text{H}_2}} \right) + (K_{\text{H}_2\text{S}}P_{\text{H}_2\text{S}})^{1/2} \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}}P_{\text{H}_2}} \right)^{1/2} + (K_{\text{H}_2}P_{\text{H}_2})(K_{\text{H}_2\text{S}}P_{\text{H}_2\text{S}})^{-1/2} \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}}P_{\text{H}_2}} \right)^{1/2} \right]^2} \quad (\text{E15})$$

$$r_{\text{HDS}} = k_{\text{HDS}} \frac{(K_{\text{RS}}P_{\text{RS}})(K_{\text{H}_2\text{S}}P_{\text{H}_2\text{S}})^{1/2} \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}}P_{\text{H}_2}} \right)^{1/2}}{\left[1 + (K_{\text{R}}P_{\text{R}}) + (K_{\text{RS}}P_{\text{RS}}) + \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}}P_{\text{H}_2}} \right) + (K_{\text{H}_2\text{S}}P_{\text{H}_2\text{S}})^{1/2} \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}}P_{\text{H}_2}} \right)^{1/2} + (K_{\text{H}_2}P_{\text{H}_2})(K_{\text{H}_2\text{S}}P_{\text{H}_2\text{S}})^{-1/2} \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{S}}P_{\text{H}_2}} \right)^{1/2} \right]^2} \quad (\text{E16})$$

Fuente. Perot et al [22]

Donde k_{HID} y k_{HDS} , son las constantes de velocidad de reacción para las reacciones de HIDO y HDS respectivamente en función de las conversiones y de las presiones parciales (anexo A), y a su vez obedecen a la ley de Arrhenius que es dependiente de la temperatura como se observa en las ecuaciones (E17) y (E18). K_{R} , es la constante de adsorción del TMP; K_{RS} , es la constante de adsorción del 2MT; K_{S} , corresponde a la constante de equilibrio de la especie MS sulfurada; K_{H_2} y $K_{\text{H}_2\text{S}}$, corresponden a las constantes de adsorción en equilibrio sobre la superficie del catalizador del H_2 y H_2S . Estas constantes, que compiten por el mismo tipo de sitio obedecen a la ley de Van't Hoff que relaciona los calores de adsorción, los cuales son términos dependientes de la temperatura al igual que las constantes cinéticas mostrada en las ecuaciones (E17)-(E18) [14,16]. P_{R} , P_{RS} , P_{H_2} , $P_{\text{H}_2\text{S}}$, son las presiones calculadas del cociente entre las presiones parciales del TMP, 2MT, H_2 y H_2S respectivamente y la presión total del sistema P_0 , que se encuentran en función de las concentraciones iniciales de la carga alimentada al reactor y de las conversiones del 2MT y TMP.

$$k = A * \exp\left[-\frac{E_a}{R_{gas} T}\right] \quad (E17)$$

$$K = A * \exp\left[-\frac{\Delta H_a}{R_{gas} T}\right] \quad (E18)$$

Fuente. Vanrysselberghe y Froment [14,16].

Mediante la aplicación de estas leyes se estiman las constantes de adsorción y velocidad que conduce a la estimación de propiedades termodinámicas.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el procedimiento usado para la preparación del catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, protocolo de reacción utilizado y los experimentos de la evaluación catalítica determinando los datos experimentales de entrada para estimar los parámetros cinéticos.

2.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

Se utilizó una $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial Procatalyse, de área específica BET= 208 m^2/g , volumen total de poro = 0.6 cm^3/g y diámetro promedio de poro = 116 Å, previamente triturada, tamizada (diámetro de partícula entre 0.3 mm - 0.6 mm) y pesada (7 g), se secó con flujo de aire seco (100 ml/min) a 120 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C.min⁻¹ durante 2 h, manteniendo el mismo flujo de aire, se calcinó a 500 °C durante 4 h con una velocidad de calentamiento de 5 °C.min⁻¹. Para obtener $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se impregnó el molibdeno (10,2% MoO_3) y el cobalto (2,1% CoO) por el método de impregnación húmeda incipiente sucesiva, usando como sales precursoras $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%) y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, 99.5%) respectivamente. Después de cada impregnación, los sólidos se secaron a un flujo de aire seco (100 ml min⁻¹), a 120 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C.min⁻¹, durante 12 h. Luego el catalizador se calcinó a 500 °C por 4 h con velocidad de calentamiento de 5 °C.min⁻¹.

2.2 PROTOCOLO DE REACCIÓN O EVALUACIÓN CATALÍTICA

Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor de lecho fijo y flujo continuo (CATATEST). Este sistema permite evaluar catalizadores para HDT en condiciones de temperatura y presión análogas a las del proceso industrial, el protocolo de operación de este equipo se encuentra reportado en trabajos anteriores [25].

El reactor tubular de acero se cargó con 0.35 g de catalizador disuelto en esferas de borosilicato (Aldrich, diámetro de partícula de 1 mm) para dar un volumen de lecho de 1 cm³. Primero el catalizador se secó con un flujo de N₂ de 100 ml/min durante 1 h a 120 °C, la temperatura se elevó con una velocidad de 2 °C/min enseguida se realizó la activación *in situ*, con un flujo de 100 ml/min de una mezcla H₂S/H₂ (15% v/v) por 3 h, a presión atmosférica y 400 °C, la temperatura se elevó a una velocidad de 10 °C/min. Una vez terminada la activación, se dejó enfriar el sistema hasta la temperatura de reacción de 250 °C, manteniendo el catalizador bajo el flujo de mezcla de activación, el cual sólo se suspendió al momento de realizar la presurización del reactor hasta 17 bar con flujo de H₂. Una vez activado el catalizador, se da inicio a la reacción con un flujo de los reactivos de 20 ml/h (carga modelo de hidrocarburos) y 166 ml/min de H₂, empleando una relación volumétrica H₂/carga líquida de 500.

La composición de la carga líquida utilizada se presenta en la Tabla 1, fue seleccionada teniendo en cuenta las condiciones industriales en que se realiza el HDT de las naftas de FCC [5] y además considerando ensayos realizados previamente con los que se aseguró la ausencia de limitaciones difusionales.

En todos los casos se utilizó dodecano en una concentración de 2% como estándar interno para los análisis cromatográficos y n-heptano como solvente.

Tabla 1. Composición de la carga modelo.

Componente	%Peso
2-metiltiofeno	2
Olefinas	20
Dodecano (estándar interno)	2
n-Heptano (solvente)	76

Fuente. Los Autores.

Se tomaron muestras líquidas de los productos de reacción durante aproximadamente 7 h, que fue en la mayoría de los casos el tiempo en que se alcanzó el estado estable, estas fueron analizadas por cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo de gases HP 6890GC, equipado con un detector FID y una columna capilar HP-1 de longitud 100 m, diámetro 0.25 mm y espesor 0.5 μm . La actividad catalítica se expresa como la conversión total (C_i) de los reactivos (2MT y TMP), y la conversión parcial de estos hacia cada uno de sus productos de reacción definida como rendimiento (R) y se expresa por la ecuación 19:

$$R_j = \frac{\text{moles producidas de } j}{\text{moles totales de } i \text{ consumidas}} * 100 \quad (\text{E19})$$

Donde i son los reactivos y j los productos.

2.3 REACCIONES

Los experimentos fueron diseñados de tal manera que se pudiera cubrir un amplio rango de velocidades espaciales y varias temperaturas, tanto para el 2MT como para los TMPs. En la Tabla 2 se presenta la matriz de reacciones realizadas en donde en unos casos se mantuvo la concentración de 2MT constante y en otros la

de los TMPs. Cada carga de alimento fue trabajada a tres temperaturas diferentes (250, 260 y 270°C).

Tabla 2. Variación de las concentraciones en la carga de alimento para las reacciones de HDS de una Nafta de FCC simulada, las cuales se llevaron a cabo a 250, 260 y 270°C.

Concentración del 2MT (%w).	Concentración del TMP (%w).
1	10
	15
	20
1,5	10
	15
	20
20	10
	15
	20

Fuente. Los Autores

3. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS

El modelo matemático consiste en dos ecuaciones de velocidad obtenidas para las reacciones de HIDO de los TMPs y HDS del 2MT, las cuales son función de las constantes de adsorción, las constantes de velocidad y las conversiones de los compuestos involucrados. Ecuaciones (E15) y (E16).

Se utilizó la ecuación de diseño del reactor de lecho fijo de flujo continuo expresada como:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_{x1}^{x2} \frac{dx_A}{r_A} \quad (\text{E20})$$

para relacionar los resultados experimentales con los del modelo cinético propuesto y así poder determinar los parámetros del modelo.

Para encontrar los valores óptimos de los parámetros se utilizó como función objetivo el porcentaje de error cuadrático medio, que tiene en cuenta las dos ecuaciones de velocidad y mide la discrepancia entre los valores calculados por el modelo $\widehat{W/F_{A0}}$ y el conjunto de datos experimentales W/F_{A0} . Esta fue la función a minimizar:

$$\sum \sum \frac{e_{2MT}^2}{N} * \frac{e_{TMP}^2}{N} * 100 \quad (E21)$$

Donde

$$e_{2MT}^2 = \frac{\left(\frac{W}{F_{A0}} - \widehat{\frac{W}{F_{A0}}}\right)^2}{\frac{W}{F_{A0}}} \quad (E22)$$

$$e_{TMP}^2 = \frac{\left(\frac{W}{F_{A0}} - \widehat{\frac{W}{F_{A0}}}\right)^2}{\frac{W}{F_{A0}}} \quad (E23)$$

La poca información respecto a este tipo de investigación convierte el modelo matemático propuesto en un problema de búsqueda y optimización de los parámetros, en consecuencia el Algoritmo Genético fue una excelente opción ya que es un método de búsqueda directa determinando el mínimo de una función objetivo sin el cálculo de derivadas numéricas o analíticas, basándose solo en reglas heurísticas, para dar solución a problemas de optimización con o sin restricciones que se basan en la selección natural [26].

Otro área en el que se destacan los algoritmos genéticos es su habilidad para manipular muchos parámetros simultáneamente [27], proceso que conduce a la evolución biológica utilizando tres principales tipos de reglas: reglas de cruce, reglas de mutación y reglas de selección [26,27].

Para ejecutar el algoritmo genético es necesario crear el archivo de extensión .m de la función objetivo, y ejecutar en la ventana principal de MATLAB la línea de comando *gatool*. Se despliega una interfaz gráfica (anexo B) la cual proporciona un número de parámetros para optimizar, restricciones (si son necesarias) para cada parámetro, valores iniciales (opcional), tolerancia, tamaño de población y número de generaciones.

El proceso de simulación se inició tomando valores de parámetros cinéticos reportados en la literatura [14,16] de compuestos tiofénicos y olefínicos con el fin de establecer el espacio de búsqueda para iniciar los cálculos. Los parámetros que se ajustaron mejor y presentaron un menor error global se utilizaron como población inicial de la siguiente parte del proceso. Este procedimiento fue reiterativo, lo cual permitió modificar los intervalos de solución para cada parámetro y calcular la función objetivo hasta obtener un error global bajo. De esta manera, con las restricciones aplicadas se logró un ajuste más fino.

Los parámetros calculados inicialmente por el algoritmo genético fueron refinados aplicando el método de Nelder - Mead Simplex que encuentra soluciones óptimas locales a un problema de N variables cuando la función objetivo varía levemente. Se basa en fundamentos geométricos; a partir de la estimación inicial, y conocidos el número de parámetros a optimizar, N , el algoritmo construye un poliedro de $N+1$ vértices donde se evalúa la función objetivo y de acuerdo a su comportamiento, el simplex se mueve continuamente en el hiperespacio paramétrico por extrapolación de los puntos actuales, hasta que el lugar geométrico de los vértices corresponden al mínimo global de la función objetivo. Este método se basa en cuatro operaciones básicas: reflexión, expansión, contracción y reducción [28,29].

Para desarrollar el método de Nelder-Mead Simplex se utilizó un programa desarrollado en MATLAB (R2007b), al cual se le modificó la rutina de lectura de datos, el modelo matemático para ajustar y las opciones del optimizador (anexo C). Además se requiere un archivo.M cuyo objetivo es solucionar el conjunto de ecuaciones cinéticas, una matriz de $n \times m$ que contiene las variables m independientes del modelo evaluadas en n experimentos, una matriz de $n \times p$ que contiene las p variables dependientes del modelo medidas en n experimentos y un vector columna de parámetros iniciales obtenidos del algoritmo genético.

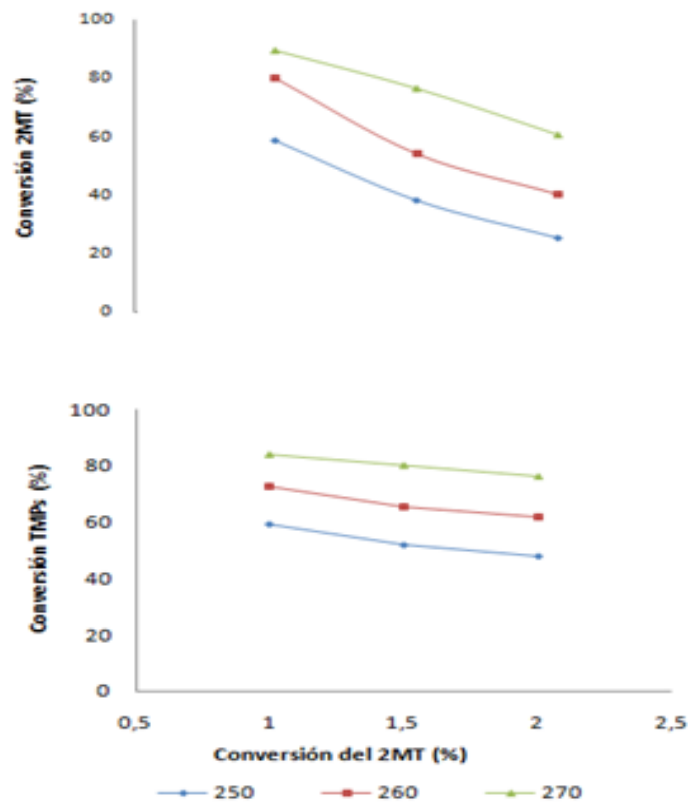
Los dos métodos se corrieron en secuencia para encontrar soluciones óptimas locales hasta obtener el mínimo global de la función objetivo evitando soluciones imaginarias o soluciones sin sentido físico.

Para medir la confiabilidad y precisión de los parámetros estimados, se desarrolló un procedimiento cuyo objetivo es obtener los intervalos de confianza de cada parámetro bajo la suposición de que los errores están distribuidos de manera normal e independiente, con media cero y varianza σ^2 . Además se determinó el coeficiente R^2 que representa el porcentaje de la varianza de las variables endógena que es capaz de explicar el modelo. Este análisis se basa principalmente en el cálculo de la matriz varianza y covarianza [30,31].

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La variación de la velocidad espacial permitió la obtención de amplios intervalos de conversión para cada temperatura estudiada, proporcionando los datos de entrada para la determinación del modelo cinético. En la Figura 3 se observa un comportamiento propio de las conversiones de 2MT y TMPs sobre un catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para uno de los experimentos realizados donde se varió la concentración del 2MT en 1, 1,5 y 2% manteniendo constante la concentración del TMPs en 10% para las tres temperaturas empleadas.

Figura 3. Conversiones experimentales HDS y HIDO variando la concentración de 2MT a 1, 1,5 y 2% para una concentración fija de TMPs. 10%.



Fuente. Los Autores

Como era de esperarse la actividad de HDS y HIDO se desfavorece con concentraciones mayores de 2-MT y 2,4,4 TMP respectivamente. Este comportamiento fue similar para los otros experimentos como se muestra en la Tabla 3 correspondientes a la matriz experimental presentada en la Tabla 2.

Tabla 3. Conversiones experimentales para HDS y HIDO.

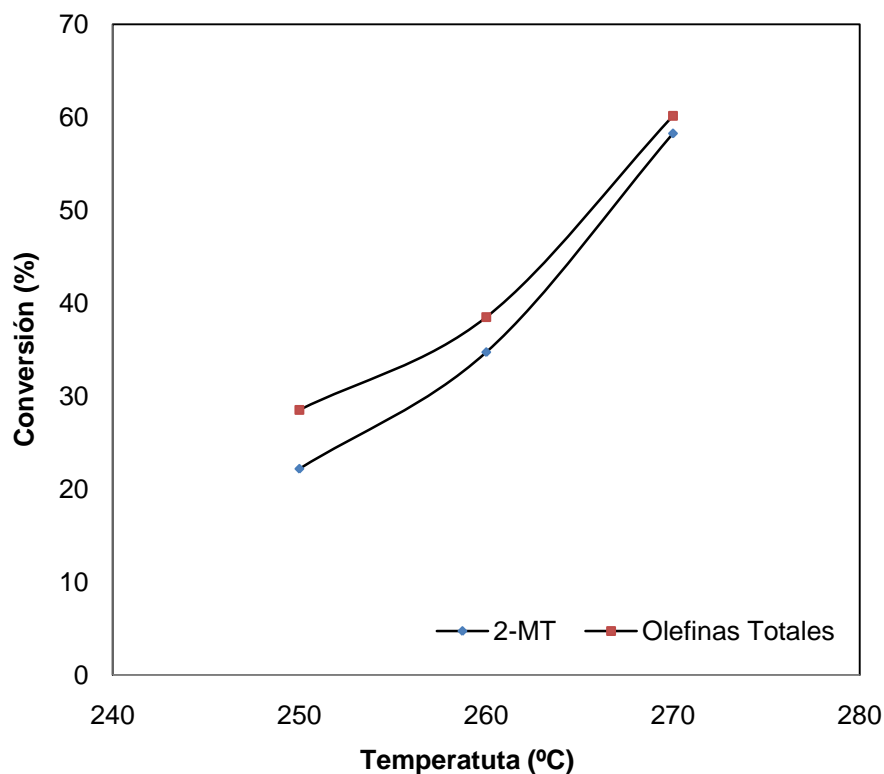
2MT \ TMPs		10	15	20	Temperatura
1	C _{2MT}	58,8	60,8	60,2	250°C
	C _{TMPs}	59,3	52,3	47,1	
1,5	C _{2MT}	38,3	39,8	33,6	
	C _{TMPs}	51,9	37,7	28,3	
2	C _{2MT}	25,3	29,6	22,2	
	C _{TMPs}	47,8	37,9	28,5	
1	C _{2MT}	80,1	74,5	78,5	260°C
	C _{TMPs}	72,5	65,1	61,7	
1,5	C _{2MT}	54,2	53,3	52,3	
	C _{TMPs}	65,5	47,2	40,1	
2	C _{2MT}	40,3	45,3	34,7	
	C _{TMPs}	61,9	50,3	38,5	
1	C _{2MT}	89,5	88,2	90,4	270°C
	C _{TMPs}	84,1	78,2	74,6	
1,5	C _{2MT}	76,5	74,2	71,2	
	C _{TMPs}	80,1	63,8	53,8	
2	C _{2MT}	60,5	64,2	58,3	
	C _{TMPs}	76,1	67,5	60,2	

C_{2MT}: Conversión de HDS del 2-MT, C_{TMPs}: Conversión de HIDO de los TMPs.

Fuente: Los Autores

En la Figura 4 se presenta el efecto de la temperatura sobre la actividad en HDS y HIDO cuando se utilizó una mezcla con 2% de 2MT y 20% de TMPs. En esta figura se puede observar que la HIDO es siempre mayor que la HDS, especialmente a la temperatura más baja, que fue de 250°C, y que la diferencia entre las conversiones tiende a desaparecer a temperaturas más altas. Este comportamiento fue también observado por otros autores [13].

Figura 4. Conversiones de 2MT y TMPs en función de la temperatura, para una mezcla de concentración de 2% de 2MT y 20% de TMPs.

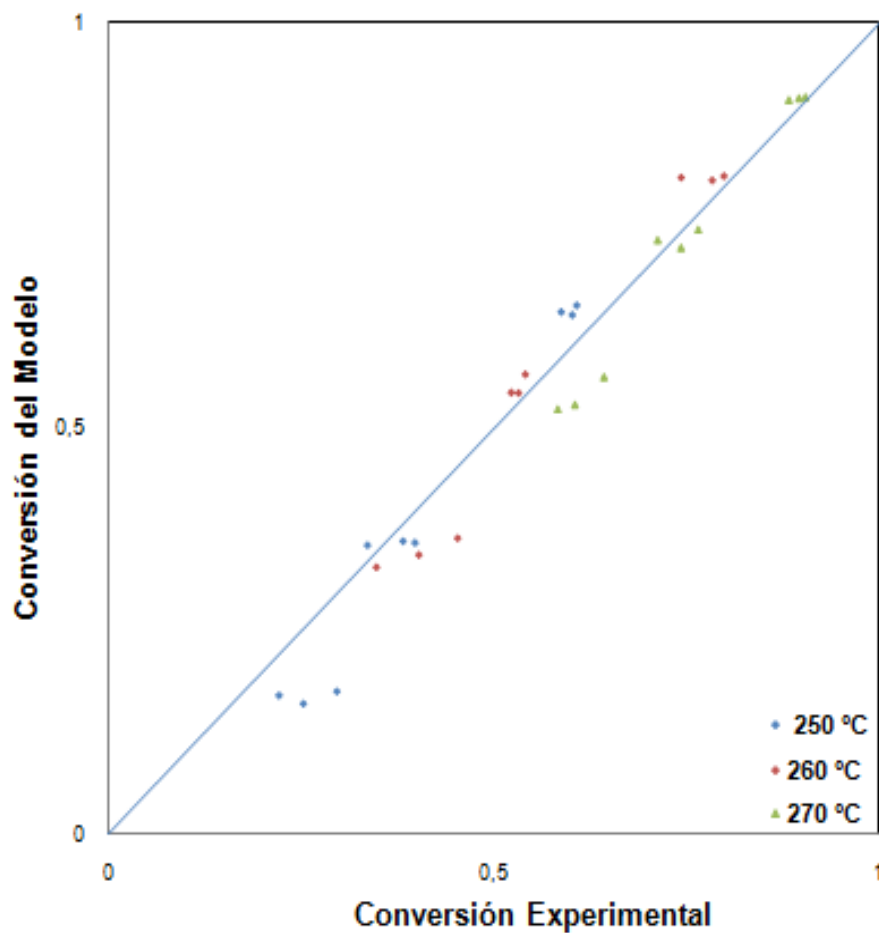


Fuente. Los Autores

En las Figuras 5 y 6 se muestra la conversión predicha por el modelo en función de la conversión experimental, para las reacciones de HDS y HIDO; estas figuras

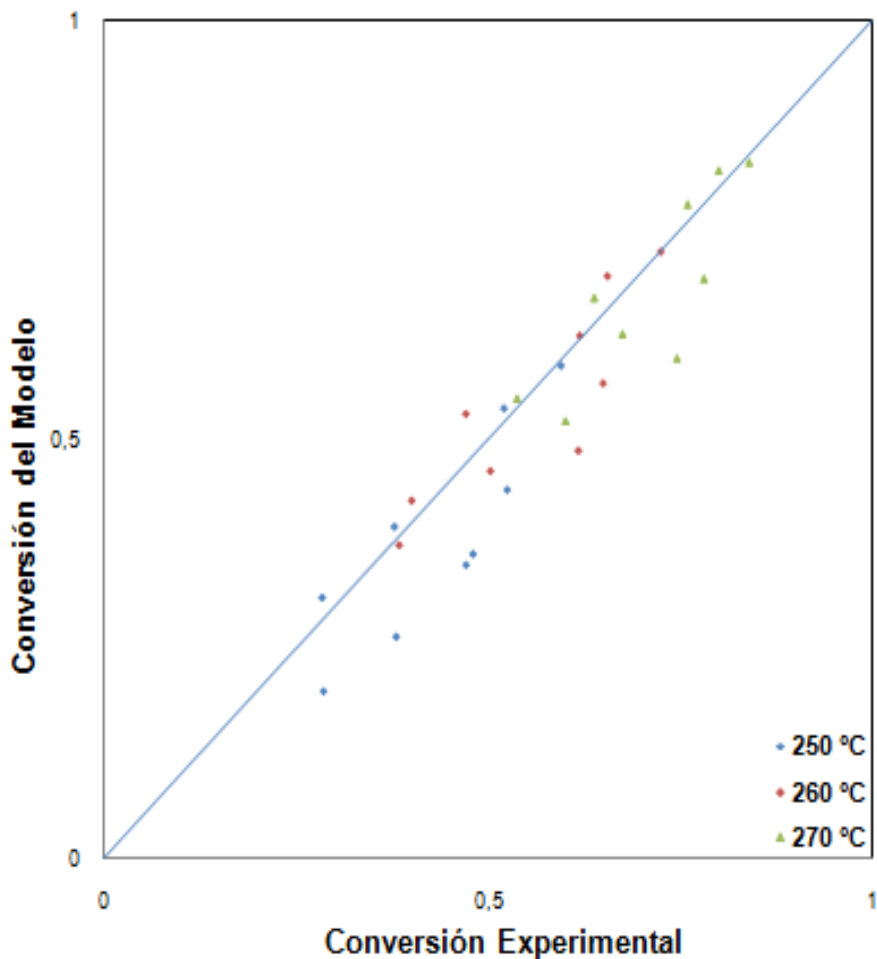
dan una idea de qué tan cercanos están los valores obtenidos utilizando el modelo cinético propuesto con respecto a los experimentales. Se puede ver en los dos casos, que la dispersión no es muy grande, lo que indica una buena predicción por parte del modelo. Se aprecia, que hay un mejor ajuste para la HDS, para la cual el cálculo de error global para las tres temperaturas fue de solo del 6%. Por otro lado, la HIDO presenta una desviación un poco mayor con respecto al modelo, y conduce a un error global de 10%.

Figura 5. Dispersión de los datos experimentales, actividad en HDS calculada por el modelo vs la experimental.



Fuente. Los Autores.

Figura 6. Dispersión de los datos experimentales, actividad en HIDO calculada por el modelo vs la experimental.



Fuente. Los Autores.

Los resultados mostrados en las Figuras 5 y 6 junto con los valores calculados de los errores globales, indican que las predicciones suministradas por el modelo cinético son bastante aceptables, desde el punto de vista de una aplicación práctica, si se tiene en cuenta que, el planteamiento del mismo se hizo sobre la base de la existencia de un solo sitio activo, lo que puede estar lejos de la realidad del fenómeno intrínseco que ocurre en las reacciones consideradas. Hay que

tener en cuenta que este planteamiento a pesar de haberse seleccionado porque facilita el tratamiento matemático y conduce a un menor número de experimentos puesto que disminuye el número de grados de libertad, se presenta como una buena alternativa de aplicación. Otros autores [19-22], también han utilizado esta simplificación y las desviaciones que obtuvieron son comparables a las presentadas en el actual trabajo. A pesar de las fuentes de error asociadas a la parte conceptual del mecanismo y los errores inherentes a los equipos, se obtuvieron unos parámetros para el modelo que conducen resultados que presentan muy poca dispersión comparados con los resultados experimentales como se pudo ver en las Figuras 5 y 6. En este sentido, consideramos que la estrategia utilizada para la aplicación de los algoritmos genéticos asociados a la aplicación del método Nelder-Mead Simplex, contribuyó a estos resultados.

En la Tabla 4 se presenta los parámetros estimados por el modelo cinético, algunos valores reportados en la literatura [14,16] y los intervalos de confianza para cada parámetro estimado. Como se puede ver en esta tabla, los intervalos de confianza exhiben valores pequeños comparados con la magnitud del valor estimado, lo que indica la validez de su predicción. De esta manera, los resultados obtenidos fueron validados estadísticamente y comparados con otros resultados reportados en la literatura, lo que indica que la investigación realizada es consistente y la obtención de una herramienta de diseño confiable.

Tabla 4. Factores de frecuencia y propiedades termodinámicas estimadas a partir de la simulación comparada con valores reportados en la literatura [14,16].

Parámetros estimados	Valores reportados en la literatura	Intervalos (+/-) con 95% de confianza
A_R	$2333 \cdot 10^{-3}$	0,01957
A_{RS}	$22692 \cdot 10^{-3}$	0,2117
A_{H_2S}	$4,265 \cdot 10^{-3}$	$8,19 \cdot 10^{-5}$
A_{H_2}	$5,825 \cdot 10^2$	10,68
A_{S_2}	$321,4 \cdot 10^{-3}$	0,006561
A_{HDS}	$5,746 \cdot 10^3$	0,1851
A_{HID}	$1,036 \cdot 10^3$	1,008
ΔH_R (J/mol)	$-4,189 \cdot 10^3$	30,9
ΔH_{RS} (J/mol)	$-2,054 \cdot 10^4$	$-5,2 \cdot 10^4$ a $-1,9 \cdot 10^4$
ΔH_{H_2S} (J/mol)	$-1,1907 \cdot 10^5$	513,9
ΔH_{H_2} (J/mol)	$-2,4998 \cdot 10^4$	$-1,4 \cdot 10^5$ a $-2,5 \cdot 10^4$
ΔH_{S_2} (J/mol)	$-2,2943 \cdot 10^4$	505,5
$E_{a,HDS}$ (J/mol)	$9,1253 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^4$ a $1,63 \cdot 10^5$
$E_{a,HID}$ (J/mol)	$5,9570 \cdot 10^4$	$5,9 \cdot 10^4$

Fuente. Los Autores.

El valor obtenido de la energía de activación para la reacción HDS, es mayor comparado con el obtenido para la reacción HIDO. Esto es lo esperado, de acuerdo al comportamiento observado de estas dos reacciones con respecto a la temperatura, mostrado en la Figura 4. También van en esta misma dirección la comparación de los valores de las constantes K_R y K_{RS} .

5. CONCLUSIONES

Se obtuvo un modelo cinético para el hidrotratamiento de la nafta de FCC que considera las reacciones simultáneas de HDS de 2-metiltiofeno y la HIDO de trimetilpentenos, en el intervalo de temperaturas de 250-270°C, que a pesar de considerar la simplificación de un solo sitio para la adsorción competitiva de los dos reactivos, conduce a una cerrada predicción de los resultados experimentales.

La estrategia matemática desarrollada, basada en la aplicación de los algoritmos genéticos asociados con el método de búsqueda directa Nelder Mead Simplex mostró ser adecuada para la predicción de los parámetros, en estos casos en donde el número de experimentos es bajo.

A partir del modelo cinético considerado fue posible la determinación de parámetros cinéticos y termodinámicos tales como, energías de activación, calores de adsorción y factores de frecuencia con una aproximación bastante precisa.

6. RECOMENDACIONES

Desarrollar un modelo cinético para las reacciones simultáneas de HDS del 2MT e HIDO de los TMPs, que considere la existencia de dos sitios activos independientes para obtener información que pueda ser comparada con la obtenida en este trabajo.

Utilizar otra estrategia matemática para la predicción de los parámetros cinéticos y termodinámicos del modelo cinético considerado, que puedan ser comparados con los resultados obtenidos en este trabajo.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. EPA (United States Environmental Protection Agency), [Dallas,Texas, E.U], [cited 18 de marzo de 2008] Available from internet <http://www.epa.gov/otaq/gasoline.htm>.
2. SONG, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. En: Catal. Today. (2003) No. 86, p. 211.
3. Territorial y Ministerio de Minas y Energía de la República de Colombia. Resolución 1180.21 de Junio de 2006.
4. PEREZ MARTÍNEZ, David; GIRALDO, S.; CENTENO, A. Effects of the H₂S partial pressure on the performance of bimetallic noble-metal molybdenum catalysts in simultaneous hydrogenation and hydrodesulfurization reactions. En: Appl. Catal. (2006) No. 315, p.
5. BRUNET, S.; MEY, D.; PEROT, G. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. En: Appl. Catal. (2005) No. 278, p.143.
6. KAUFMANNA, T.; KALDOR, A.; STUNTZ, G.; KERBY, M.; ANSELL, L. Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels. En: Catal. Today. (2000) No. 62, p.77.

7. MILLER, J.; REAGAN, W.; KADUK, J.; MARSHALL, C.; KROPF, A. Selective hydrodesulfurization of FCC naphtha with supported MoS₂ catalysts: The role of cobalt. En: Journal Catalysis. (2000) No.193, p. 123.

8. MORTERRA, C. and MAGNACCA, G. A case of study: Surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. En: Catal. Today. (1996) No. 27, p. 497.

9. FROMENT, G. F. and BISCHOFF, K.B. Chemical reactor analysis and desing. New York: Wiley, 1979.

10. MEY, D.; BRUNET, S.; CANAFF, C.; MAUGÉ, F.; BOUCHY, C.; DIEHL, F. HDS of a model FCC gasoline over a sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst: Effect of the addition of potassium. En: Journal Catalysis. (2004) No. 227, p. 436.

11. HATANAKA, S.; YAMADA, M.; SADAKANE, O. Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline: 1. Inhibiting effects of olefins on HDS of alkyl (benzo) thiophenes contained in catalytic cracked gasoline. En: Ind. Eng. Chem. (1997) No. 36, p.1519.

12. SATTERFIELD, C.H. and ROBERTS, G.W. Kinetics of thiophene hydrogenolysis on a cobalt molybdate catalyst. En: AIChE. J. (1968) No. 14, p.159.

13. VRINAT, M.L. The kinetics of the hydrodesulfurization process: a review. En: Appl. Catal. (1983) No. 6, p.137.
14. VANRYSELBERGHE, V. and FROMENT, G.F. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on a CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst: Reaction network and kinetics. En: Ind. Eng. Chem. (1996) No. 35, p.3311
15. VAN PARIJS, I.A. and FROMENT, G.F. Kinetics of Hidrodesulfurization on CoMo/ γ -Al₂O₃ Catalyst. Kinetics of the Hydrogenolysis of Thiophene. En: Ind. Eng. Chem. (1986) No. 25, p. 431.
16. VANRYSELBERGHE, V. and FROMENT, G.F. Hydrodesulfurization of 4-Methyldibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene on a CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst: Reaction network and kinetics. En: Ind. Eng. Chem. (1998) No. 37, p.1235
17. HARGREAVES, A.E. and ROSS, J.R.H. An investigation of the mechanism of the hydrodesulfurization of thiophene over sulfided Co---Mo/Al₂O₃ catalysts II. The effect of promotion by cobalt on the C---S bond cleavage and double-bond hydrogenation/dehydrogenation activities of tetrahydrothiophene and related compounds. En: Journal Catalysis. (1979) No. 56, p. 363.
18. KASZTELAN, S. and GUILLAUME, D. Inhibiting effect of hydrogen sulfide on toluene hydrogenation over a molybdenum disulfide/alumina catalyst. En: Ind. Eng. Chem. (1994) No. 33, p. 203.

19. KASZTELAN, S. and GUILLAUME, D. Inhibiting Effect of H₂S on toluene hydrogenation over a MoS₂/Al₂O₃ catalyst. En: Ind. Eng. Chem. (1995) No. 34, p.1500.
20. OKAMOTO, Y.; TOMIOKA, H.; IMANAKA, T.; TERANISHI, S. Surface structure and catalytic activity of sulfided MoO₃/Al₂O₃ catalysts: Hydrodesulfurization and hydrogenation activities. En: Journal Catalysis. (1980) No. 66, p.93.
21. HATANAKA, S.; YAMADA, M., SADAKANE, O. Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline. 2. The difference between HDS active site and olefin hydrogenation active site. En: Ind. Eng. Chem. (1997) No. 36, p.5110.
22. DAUDIN, A.; LAMIC, A.; PEROT, G.; BRUNET, S.; RAYBAUD, P.; BOUNCHY, C. Microkinetic interpretation of HDS/HYDO selectivity of the transformation of a model FCC gasoline over transition metal sulfides. En: Catal. Today. (2008) No. 130, p. 221.
23. DAUDIN, A.; LAMIC, A.; PEROT, G.; BRUNET, S.; RAYBAUD, P.; BOUNCHY, C. Transformation of a model FCC gasoline olefin over transition monometallic sulfide catalysts. En: Catal. Today. (2007) No. 248, p. 111.
24. GRUSE, W. and STEVENS, D. The chemical technology of petroleum. 2 Ed. New York: Mc Graw-Hill, 1942. p. 660-705.

25. GIRALDO, S. y CENTENO, A. Desarrollo de nuevos catalizadores para el hidrotreatmento (HDT) de fracciones pesadas de Crudos Colombianos. Primera Etapa: Catalizadores para Hidrodesulfuración (HDS) e Hidrogenación (HID). Informe Final Proyecto Conciencias 1102-08-271-94. Bucaramanga: UIS. CICAT, 2001.
26. FORREST, S. Genetic Algorithms: Principles of Natural Selection Applied to Computation. En: Science. (1993) No. 261, p.872.
27. COELLO COELLO, A. Introducción a los Algoritmos Genéticos, Soluciones Avanzadas. Tecnologías de información y Estrategias de Negocio. 1995. p. 5.
28. T.F, Edgar; HIMMELBLAU, D.M.; LASDON, L.S. Optimization of chemical processes. Pennsylvania: Mc-Graw Hill, 2001. p.660
29. M. G. José Luis. Optimización y ajuste de parámetros mediante el método Simplex (Nelder – Mead): 1ª Reunión de Usuarios de EcosimPro, UNED, Madrid: 2001 p.1.
30. NAVIDI, W. Estadística para Ingenieros y Científicos. México: Mc-Graw Hill, 2006 p. 285
31. MONTGOMERY, D.C. y RUNGER, G. C. Probabilidad y Estadística. España: Mc-Graw Hill, 1996 p.157

8. ANEXOS

ANEXO A. COCIENTE ENTRE LAS PRESIONES PARCIALES DE CADA COMPUESTO Y LA PRESIÓN TOTAL DEL SISTEMA EN FUNCIÓN DE LAS CONVERSIONES 2MT Y TMPs.

$$P_{RS} = \left[\left(\frac{P_{RSO}}{P_0} \right) * (1 - x_I) \right] \quad (\text{E24})$$

$$P_{H_2S} = \left[\left(\frac{P_{RSO}}{P_0} \right) * (x_I) \right] \quad (\text{E25})$$

$$P_{H_2} = \left[\left(\frac{P_{RSO}}{P_0} \right) * (\sigma_{H_2} - 4x_I) \right] \quad (\text{E26})$$

$$P_R = \left[\left(\frac{P_{RO}}{P_0} \right) * (1 - y_I) \right] \quad (\text{E27})$$

$$\sigma_{H_2} = \left[\left(\frac{P_{RO}}{P_0} \right) * \left(\left(\frac{P_{RO}}{P_{RSO}} \right) * y_I \right) \right] \quad (\text{E28})$$

P_{RS} = Cociente entre la presión parcial del 2MT y la presión total del sistema.

P_{H_2S} = Cociente entre la presión parcial del H_2S y la presión total del sistema.

P_{H_2} = Cociente entre la presión parcial del H_2 y la presión total del sistema

P_{RSO} = Presión Parcial del 2MT.

P_{RO} = Presión Parcial del TMPs.

ANEXO B. INTERFAZ GRÁFICA DEL ALGORITMO GENÉTICO

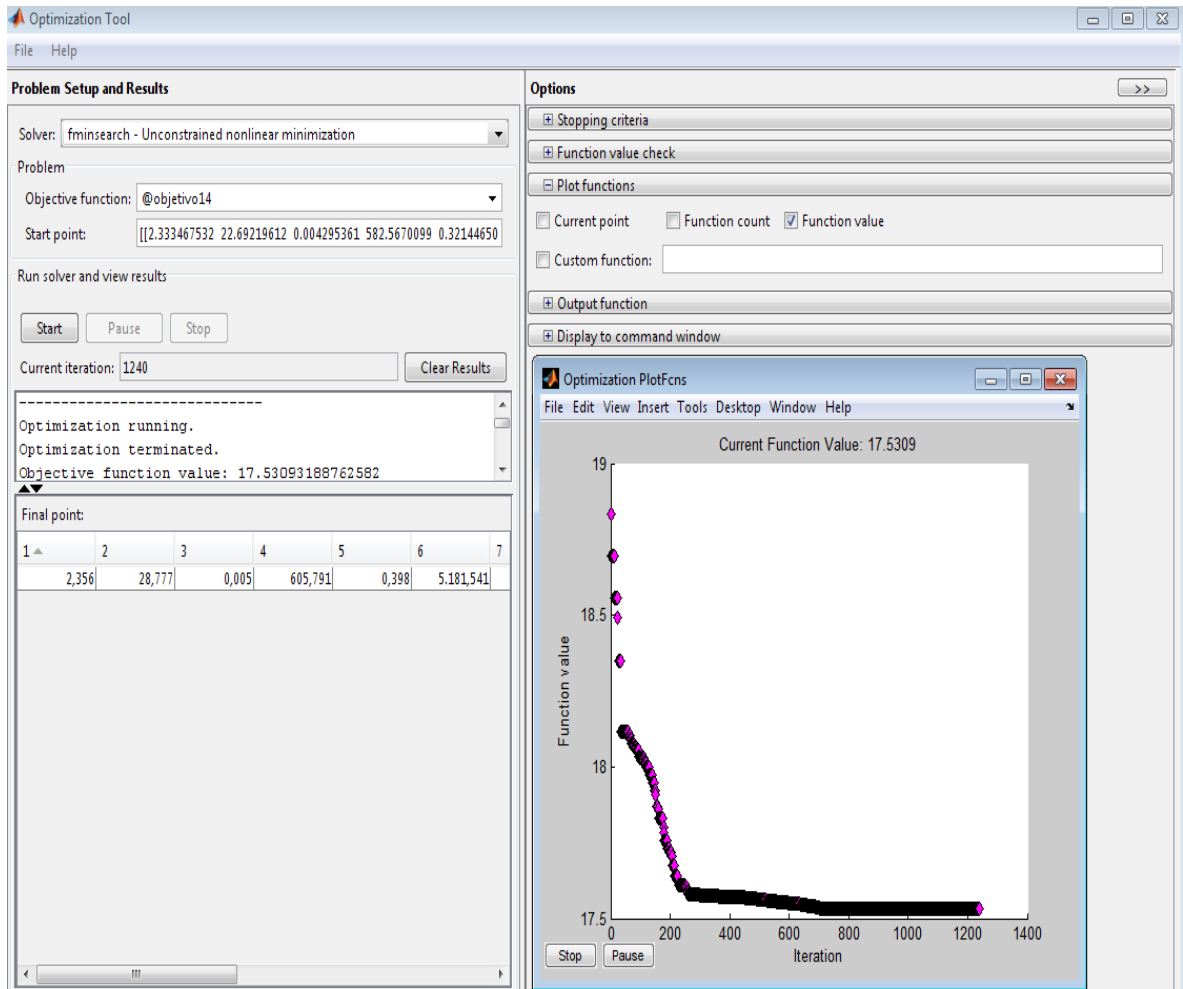
The screenshot displays the 'Optimization Tool' software interface, which is divided into several sections:

- Problem Setup and Results:**
 - Solver: ga - Genetic Algorithm
 - Problem:
 - Fitness function: @objetivo14
 - Number of variables: 14
 - Constraints:
 - Linear inequalities: A: [] b: []
 - Linear equalities: Aeq: [] beq: []
 - Bounds: Lower: [1e-5;1e-5;1e-5;10;1e-1] Upper: [2e-1;2e2;4e2;5,8e4;10;]
 - Nonlinear constraint function: []
 - Run solver and view results:
 - Use random states from previous run:
 - Buttons: Start, Pause, Stop
 - Current iteration: 51
 - Clear Results button
 - Output window:
 - Optimization running.
 - Optimization terminated.
 - Objective function value: 10.16009624039600
 - Final point table:

1	2	3	4	5	6	7
2,281	22,087	0,004	579,183	0,272	5,743,138	
- Options:**
 - Population:
 - Population type: Double Vector
 - Population size: Use default: 20 Specify: 200
 - Creation function: Use constraint dependent default
 - Initial population: Use default: [] Specify: [2.333467532 22.69219612 0.004295361 582.5670099 0.321446506 5746.748429]
 - Initial scores: Use default: [] Specify: []
 - Initial range: Use default: [] Specify: []
- Algorithm Settings (checked):**
 - Fitness scaling
 - Selection
 - Reproduction
 - Mutation
 - Crossover
 - Migration
 - Algorithm settings
 - Hybrid function
 - Stopping criteria
 - Plot functions
 - Output function
 - Display to command window
 - User function evaluation

- Genetic Algorithm Plot (Inset Window):**
- Best: 18.1609 Mean: 77.2759
- Y-axis: Fitness value (scaled by 10^9)
- X-axis: Generation (0 to 100)
- Legend: Best fitness (black diamonds), Mean fitness (blue diamonds)
- The plot shows a sharp initial increase in fitness, followed by a rapid convergence to a stable value around generation 20.

ANEXO C. INTERFAZ GRÁFICA DEL MÉTODO NELDER-MEAD SIMPLEX



ANEXO D. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

Con la investigación realizada se escribió un trabajo que se sometió y fue aceptado en el XXII Congreso Iberoamericano de Catálisis (CICAT 2010) que se realizará en Chile en septiembre próximo:

Gustavo A. Granados, Carlos E. Bravo, David J. Pérez-Martínez, Sonia A. Giraldo y Aristóbulo Centeno. Estudio cinético del hidrotratamiento de nafta de FCC sobre un catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃. XXII CICAT – Congreso Iberoamericano de Catálisis