

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DEL PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO DE GASÓLEOS PESADOS

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
para optar al Título de Ingeniero
Químico Por el Bachiller
Charles A Martínez G.

Caracas, Junio de 2005.

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DEL PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO DE GASÓLEOS PESADOS

TUTOR ACADÉMICO: Prof. José Hernández.

TUTORES INDUSTRIALES: Ing. Rabij Abou Harb.

Dr. Carlos Dassori.

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
para optar al Título de Ingeniero
Químico Por el Bachiller Charles
A Martínez G.

Caracas, Junio de 2005.

Caracas, Junio 2005.

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Charles A Martínez Griffé, titulado:

“Estudio del Proceso de Hidrotratamiento de Gasóleos Pesados”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Prof. Wadu Baré
Jurado

Prof. Humberto Kum
Jurado

Prof. José Hernández
Tutor Académico

Ing. Rabij Abou
Dr. Gustavo Dassori.
Tutores Industriales

Martínez G Charles A.

ESTUDIO DEL PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO DE GASÓLEOS PESADOS.

**Tutor Académico: Prof. José Hernández . Tutores Industriales: Ing. Rabij Abou.
Dr. Gustavo Dassori. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de
Ingeniería Química. Año 2005, 182 páginas.**

Palabras claves: Gasóleos, Programa Aspen Plus 11.1, Hidrotratamiento, Hidrodesulfuración, Modelos de simulación de reactores.

Resumen.

En el presente trabajo se desarrollaron dos modelos simplificados de reactor adiabático para hidrotratamiento de gasóleos pesados, haciendo uso del programa de simulación, Aspen Plus 11.1. Éste modelo simplificado fue desarrollado a partir de un modelo riguroso, producto del ajuste cinético de las principales reacciones presentes en el proceso de HDT y del ajuste del balance de energía del reactor en configuración adiabática dentro de la simulación, todo esto con la finalidad de poder utilizar el citado modelo en aplicaciones en donde el modelo riguroso aumenta considerablemente los tiempos de corrida en Aspen Plus 11.1.

A partir de data obtenida en planta piloto, se ajustaron los parámetros cinéticos de las principales reacciones involucradas en el sistema (HDS, HDN y HDA). Luego se generó data con el modelo riguroso de simulación ajustado, para a partir de ésta, desarrollar una serie de correlaciones, con las cuales estimar los principales parámetros que definen la calidad del producto de la corriente de proceso. Con estas correlaciones se desarrollaron dos modelos simplificados, que se diferencian entre sí, en la manera de determinar la temperatura de salida. En uno de ellos se estimó dicho parámetro a partir de una correlación desarrollada para representar un balance de energía simplificado y el otro provisto de un lazo de muestreo de temperaturas de productos.

Los resultados del ajuste de los parámetros cinéticos de las reacciones de HDS y HDN se consideran como satisfactorios, ya que se obtuvieron niveles de error menores al 10% por ciento entre los resultados de Aspen Plus 11.1 y los obtenidos en planta piloto. El modelo cinético ajustado demostró ser estable frente a cambios en las principales condiciones de operación para HDS, no así para HDN donde la aplicación del modelo se restringe a temperaturas isotérmicas equivalentes que se encuentren entre 340 y 380°C, ya que para temperaturas fuera de este rango el comportamiento del modelo no es apropiado.

Entre los modelos de reactor adiabático desarrollados, no se hallaron diferencias significativas en cuanto al tiempo de ejecución y a los resultados obtenidos, por lo que se consideran a éstos como iguales.

Índice.-

Índice de tablas.....	v
Índice de figuras.....	vii
Listado de símbolos.....	x
1.- Introducción.....	1
2.- Planteamiento del problema.....	3
3.- Objetivos.....	5
4.- Marco teórico.....	7
4.1) Refinación de Petróleo.....	8
4.2) Proceso de Hidrotratamiento.....	13
4.3)Compuestos y reacciones involucradas	
En el proceso de hidrotratamiento.....	23
4.3.1) Compuestos sulfurados y reacciones de desulfuración.	
Estructura y Reactividad.....	24
4.3.2) Compuestos nitrogenaados y reacciones	
de desnitrogenación.....	32
4.3.3) Hidrogenación de aromáticos.....	35
4.3.4) Compuestos oxigenados y reacciones de desoxigenación.....	36
4.3.5) Hidrogenación de olefinas.....	37
4.3.6) Desmetalización.....	37
4.3.7) Hidrocraqueo.....	38
4.4) Catalizadores de hidrotratamiento.....	38
4.4.1) Propiedades químicas del catalizador.....	42
4.4.2) Propiedades físicas del catalizador.....	42
4.4.3) Propiedades mecánicas del catalizador.....	43
4.4.4) Catalizadores para promover reacciones de hidrodesulfuración	
e hidrodesnitrogenación en forma simultánea.....	43

4.4.5) Activación del catalizador.....	47
4.5) Cinética del proceso de hidrotratamiento.....	49
4.5.1) Cinética de hidrodesulfuración.....	50
4.5.2) Cinética de hidrodesnitrogenación.....	53
4.5.3) Cinética de saturación de aromáticos.....	57
4.6) Tipos de reactores y fluidodinámica.....	60
4.6.1) Reactores de lecho fijo.....	60
4.6.2) Reactores de lecho móvil.....	62
4.6.3) Fluidodinámica de reactores de lecho fijo y con flujo cocorrente descendente.....	63
4.7) Estimación de calidad de producto.....	69
4.8) Simulador Aspen Plus 11.1.....	72
 5.- Metodología.....	76
5.1) Revisión Bibliográfica.....	77
5.2) Aprendizaje del simulador Aspen Plus 11.1.....	78
5.3) Comprensión del modelo cinético y de simulación.....	79
5.4) Análisis de la data de planta piloto.....	81
5.5) Ajuste cinético.....	83
5.5.1) Generación de la carga.....	83
5.5.2) Realización de la simulación.....	86
5.5.3) Realización de la hoja de cálculo de Excel dentro de Aspen Plus 11.1.- Calculator.....	91
5.5.4) Iteraciones manuales.- Hoja de vínculos de parámetros cinéticos.....	92
5.6) Ajuste del balance de energía.....	95
5.7) Generación de data adiabática.....	97
5.8) Desarrollo de correlaciones de estimación de calidad de producto.....	99
5.9) Desarrollo de los modelos de reactor adiabático.....	101
5.9.1) Realización del modelo basado en la correlación de	

estimación de Temperatura de producto Tp.....	101
5.9.2) Realización del modelo con lazo iterativo de Tp.....	103
5.10) Verificación del balance de masa y energía en los modelos de reactor adiabático.....	105
5.11) Evaluación y comparación de los modelos desarrollados.....	106
 6.- Resultados y Discusión.....	107
6.1) Ajuste cinético de las reacciones de HDS.....	108
6.2) Ajuste cinético de las reacciones de HDN.....	118
6.3) Ajuste cinético de las reacciones de HDA.....	123
6.4) Resultados del ajuste del balance de energía.....	126
6.5) Resultados de la generación de data adiabática.....	132
6.6) Resultados del desarrollo de correlaciones de estimación de calidad de productos.....	141
6.7) Verificación de los balances de masa y energía dentro de los modelos de reactores adiabáticos.....	145
6.8) Resultados de las pruebas de los modelos de reactor adiabático.....	147
 7.- Conclusiones.....	151
8.- Recomendaciones.....	154
9.- Bibliografía.....	157
 Apéndices.....	162
A-1.- Condiciones de operación de planta piloto.....	163
A-2.- Listado de compuestos del modelo.....	164
A-3.- Moléculas de productos tipos.....	165
A-4.- Hoja “Calculator”.....	167
A-5.- Funciones de distribución de sulfurados tipo en el producto.....	168

A-6.- Iteraciones manuales.....	169
A-7.- Listado de calores de formación.....	170
A-8.- Data adiabática generada.....	171
A-9.- Datos organizados para desarrollo de correlaciones.....	172
A-10.- Hoja de correlación de nitrógeno en el producto.....	173
A-11.- Modelo con correlación de estimación de T_p	174
A-12.- Modelo con lazo de muestre de T_p	175
A-13.- EIT obtenidas para diferentes Temperaturas de carga.....	176
B-1.- Resultados intermedios de la iteración (Calculator).....	177
B-2.- Diferencias de las corrientes RFEEDA y RFEEDB.....	178
B-3.- Resultados intermedios.....	179
B-4.- Gráfico HDS vs T_c a 880psia con variaciones de (H_2/C)	180
B-5.- Resultados de balance de masa y energía para RPLUGS adiabáticos e isotérmicos.....	181
B-6.- Resultados de consumo de hidrógeno de los modelos.....	182

Índice de tablas.-

4.1) Propiedades de cuatro cargas típicas a hidrotratamiento.....	18
4.2) Resultados en el hidrotratamiento de varias fracciones de hidrocarburo...	19
4.3) Propiedades de gasóleos de vacío de distinta procedencia.....	20
4.3.i) Composición típicas de compuestos sulfurados una fracción de VGO.....	26
4.4) Parámetros de la ecuación de Arrhenius para la reacción de HDS vía hidrogenólisis.....	50
4.5) Parámetros de la ecuación de Arrhenius para la reacción de HDS vía hidrogenación.....	50
4.6) Ordenes de reacción de HDN obtenidos por Bej.....	55
4.7) Parámetros de Arrhenius para la reacción de HDN.....	56
5.1) Factores obtenidos de la distribución de compuestos sulfurados propuestos por Ma, Mochida (1996).....	85
5.2) Conversiones relativas supuestas para HDS.....	94
5.3) Variaciones de las condiciones de operación	98
6.1) Resultados del ajuste de los parámetros cinéticos de reacciones de HDS.....	108
6.2) Resultados del ajuste de HDS.....	110
6.3) Reactividades relativas de los compuestos sulfurados tipo.....	117
6.4) Resultado del ajuste de parámetros cinéticos de las reacciones de HDN.....	119
6.5) Resultados del ajuste de HDN.....	120
6.6) Resultado del ajuste de los parámetros cinéticos de las reacciones de HDA.....	123
6.7) Resultados del ajuste de HDA.....	124
6.8) Resultados de la diferencias de temperaturas obtenidas del balance de energía.....	128

6.9) Valores de flujos másicos alimentados al reactor para distintos valores de LHSV.....	136
6.10) Resultados de los balances de masa y energía obtenidos para el modelo con correlación de estimación de T_p	145
6.11) Resultados de los balances de masa y energía obtenidos para el modelo con lazo iterativo de T_p	145
6.12) Resultados de los modelos de reactor adiabático. $LHSV=1,1h^{-1}$, $P=880psia$, $T_c=340^{\circ}C$	147
6.13) Resultados de los modelos de reactor adiabático. $LHSV=1,1h^{-1}$, $P=880psia$, $T_c=330^{\circ}C$	147
6.14) Resultados de los modelos de reactor adiabático. $LHSV=1,1h^{-1}$, $P=770psia$, $T_c=340^{\circ}C$	148
6.15) Resultados de los modelos de reactor adiabático. $LHSV=0,6h^{-1}$, $P=880psia$, $T_c=340^{\circ}C$	148
6.16) Resultados de los modelos de reactor adiabático. $LHSV=0,6h^{-1}$, $P=880psia$, $T_c=330^{\circ}C$	148
6.17) Comparación de los resultados de HDS y HDN obtenidos Con los modelos de reactor adiabático a partir de la data adiabática generada.....	149

Índice de figuras.-

1) Esquema de un complejo refinador de conversión profunda.....	10
2) Diagrama de bloques del proceso HDT/HDS.....	14
3) Diagrama simplificado de flujo del proceso HDT/HDS.....	15
4) Especies sulfuradas mayormente encontradas en las fracciones de gasóleos pesados.....	25
5) Reacciones tipo de HDS de BT's y DBT's.....	26
6) Comparación de la reactividad de distintas moléculas de dibenzotiofenos.....	28
7) Mecanismos de reacción de HDS de la molécula de tiofeno.....	30
8) Mecanismos de reacción de HDS de la molécula de dibenzotiofeno.....	31
9) Moléculas nitrogenadas comunes en la fracción de VGO.....	33
10) Mecanismos de reacción para la piridina propuesto por Hanlon.....	34
11) Mecanismo de reacción para el indol propuesto por Bhinde.....	35
12) Mecanismo de reacción para la hidrogenación e hidro craqueo del antraceno.....	36
13) Mecanismo de reacción para el 1-naftol.....	37
14) Compuestos sulfurados tipo propuestos al modelo.....	80
15) Compuestos nitrogenados tipo propuestos al modelo.....	81
16) Ejemplo de la distribución de compuestos tipo en la curva de destilación ASTM-D86.....	86
17) Diagramas de flujo de la simulación.....	87
18) Reacciones incluidas en el modelo. Estequiometría	

de HDS y HDN.....	89
19) Comparación de los resultados de HDA con respecto a la Temperatura obtenidos en planta piloto y en la simulación.....	114
20) Conversiones másicas de los compuestos tipo propuestos para el modelo en HDS.....	116
21) Conversiones másicas de los compuestos tipo contra la temperatura de reacción.....	118
22) Comparación de los resultados de HDN con respecto a la temperatura obtenidos en planta piloto y en la simulación.....	120
23) Conversión másica de los compuestos tipos propuestos para el modelo de HDN.....	121
24) Comparación de los resultados de HDA con respecto a la temperatura obtenidos en planta piloto y en la simulación.....	124
25) Conversiones másicas de los compuestos monoaromáticos con respecto a la temperatura de operación.....	125
26) Resultados de la temperatura de producto en función de la temperatura de entrada. LHSV=1,1h ⁻¹ , P=880 psia.....	129
27) Resultados de la temperatura de producto en función de la temperatura de entrada. LHSV=1,1h ⁻¹ , P=770 psia.....	130
28) Resultados de la temperatura de producto en función de la temperatura de entrada. LHSV=0,8h ⁻¹ , P=770 psia.....	131
29) Resultados de la temperatura producto en función de la temperatura de entrada a 880 psia de presión y una relación hidrógeno carga de 184,7Nv/v.....	132
30) Porcentaje de HDS en función de la temperatura de entrada para variaciones de (H ₂ /C).LHSV=1,1h ⁻¹ , P=770psia.....	133
31) Porcentaje de HDS en función de la temperatura de entrada para variaciones de (H ₂ /C).LHSV=1,1h ⁻¹ , P=880psia.....	134
32) Porcentaje de HDS en función de la temperatura de entrada P=880psia.....	135

33) Porcentaje de HDN en función de la temperatura de entrada para variaciones de (H_2/C) . $LHSV=1,1h^{-1}$, $P=770psia$	137
34) Porcentaje de HDN en función de la temperatura de entrada para variaciones de (H_2/C) . $LHSV=1,1h^{-1}$, $P=880psia$	138
35) Porcentaje de HDN en función de la temperatura de la carga a 880 psia.....	140

Listado de símbolos.-

$\Delta T = DT$:	Diferencia de temperaturas en el reactor de la unidad de HDT.
T_c :	Temperatura de la carga.
T_p :	Temperatura del producto.
EIT :	Temperatura equivalente isotérmica de reactor adiabático HDT.
E_a :	Energía de activación.
$LHSV$:	Velocidad espacial de líquido. (h^{-1}).
K_o :	Factor de frecuencia o pre-exponencial.
HDS :	Hidrodesulfuración; porcentaje de desulfuración.
HDN :	Hidrodesnitrogenación; porcentaje de desnitrogenación.
HDA :	Hidrodesaromatización, porcentaje de saturación de aromáticos.
CC :	Carbon Conradson.
PA :	Punto de anilina.
PF :	Punto de fluidez.
Sp :	Porcentaje de azufre en el producto.
Sc :	Porcentaje de azufre en la carga.
Np :	Porcentaje de nitrógeno en el producto.
Nc :	Porcentaje de nitrógeno en la carga.
Ap :	Porcentaje de aromáticos en el producto.
Ac :	Porcentaje de aromáticos en la carga.
SG :	Gravedad específica.
BT :	Benzotiofeno
DBT :	Dibenzotiofeno
$MDBT$:	Metil dibenzotiofeno.
$DMDBT$:	Dimetil dibenzotiofeno.
BNT :	Benzonaftotiofeno.
PT :	Fenantreno.
CC :	Costo del catalizador, \$/KBbl.

CIF:	Precio FOB según cotización de suplidores + costo de transporte, \$/lb.
D:	Densidad del lecho, lb/ft ³ .
V:	Volumen de catalizador, ft ³ .
Ccd:	Costo de carga y descarga, (\$/día).
t:	Vida del catalizador, días.
tp:	tiempo de parada para carga y descarga, días.
r_{HDS} :	Velocidad de reacción de HDS.
k_{HDS} :	Constante de reacción aparente de HDS.
C_S^S :	Concentración molar de azufre.
$C_{H_2}^S$:	Concentración molar de hidrógeno.
$k_{H_2}^S$:	Constante de adsorción del H ₂ S sobre la superficie del catalizador.
$C_{H_2S}^S$:	Concentración molar de sulfuro de hidrógeno.
K :	Factor pre-exponencial, (h ⁻¹).
E :	Razón de la energía de activación dividida por la constante universal de los gases (K).
r_a :	Velocidad de reacción [mol/vol*tiempo].
ko :	Factor preexponencial.
n :	orden de reacción (adim).
To :	Temperatura de referencia [temperatura absoluta].
R :	Constante universal de los gases [presión*Volumen/mol*temperatura abs]
C_A :	Concentración del reactante A [mol/volumen].
C_B :	Concentración del reactante B [mol/volumen].
k_i :	Constante de reacción directa (L/mol*psia ⁿ).
k_{-i} :	Constante de reacción indirecta (L/mol*psia ⁿ).
ARp :	Fracción másica de aromáticos en el producto.

- AR_c : Fracción másica de aromáticos en la carga.
- AR_e : Fracción másica de aromáticos en equilibrio en producto.
- E_f : Energía de activación de la reacción directa, J/mol.
- E_r : Energía de activación de la reacción inversa, J/mol.
- T_{50_c} : Temperatura a la cual ebulle el 50% del volumen de la carga (°C).
- API_c : Gravedad API (°API)
- k_{cat} : Constante asociada al catalizador (adim).
- T_{90_c} : Temperatura a la cual vaporiza el 90% de la carga (°C).

1.- Introducción.

El término hidrotratamiento describe una amplia gama de procesos que tienen en común la utilización de hidrógeno como reactante. En la industria de la refinación de petróleo, el hidrotratamiento puede definirse como el contacto de una alimentación de hidrocarburos con hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación apropiadas.

La aplicación más importante del proceso de hidrotratamiento en la industria petrolera, es la desulfurización de las fracciones que componen al petróleo crudo. Este proceso comúnmente conocido como Hidrodesulfurización (HDS), ha sido ampliamente estudiado desde los primeros años del siglo XX.

El término desulfurización se refiere a la eliminación del azufre contenido en las moléculas orgánicas, para producir sulfuro de hidrógeno y una o más moléculas de hidrocarburo en presencia de hidrógeno. La instalación de plantas de Reformado Catalítico en los complejos refinadores, hizo factible el proceso de HDT/HDS para la industria petrolera, ya que resolvió la problemática causada por la falta de hidrógeno. Las unidades de Reformado producen grandes cantidades de dicho elemento como subproducto, al formar insaturaciones en las cadenas carbonadas. En adición a esto, el incremento de los contenidos de azufre en los cortes de petróleo a ser refinados, han hecho del proceso HDT/HDS uno de los más importantes alrededor del mundo.

En los inicios de la década de los 70, comenzó a despertar en la sociedad a nivel mundial, una creciente preocupación por las modificaciones a las que el entorno ambiental estaba siendo sometido. Diversos factores, entre los que se encuentra principalmente la expansión en el uso del automóvil, trajeron como consecuencia que a comienzos de esa década, la contaminación en varias ciudades del mundo industrializado llegara a niveles alarmantes. Esto a su vez trajo como consecuencia, que a partir de ese momento las restricciones ambientales impuestas a la industria

petrolera, fuesen cada vez más numerosas y estrictas, sobre todo la aplicada a los niveles de azufre en los diferentes combustibles, ya que la combustión de los compuestos sulfurados contenidos en estos combustibles, es una de las principales causas de contaminación atmosférica.

Existen otras muchas finalidades que se buscan con la aplicación del hidrotratamiento, como por ejemplo la reducción de los niveles de corrosión en las plantas y la protección del catalizador utilizado en unidades de craqueo catalítico, además mediante el HDT, se retiran los demás contaminantes presentes en las fracciones de crudo como son los compuestos nitrogenados, órgano-metálicos y halogenados, entre otros.

En años recientes la Hidrodesnitrogenación (HDN) ha ido ganando también importancia, dadas las exigentes consideraciones ambientales y la creciente necesidad de procesar aceites pesados o cortes de baja calidad, los cuales contienen grandes cantidades de compuestos nitrogenados (Ho et al, 1993). Las reacciones de HDS y HDN se llevan a cabo de manera simultánea, la interacción que entre ellas se da, depende de muchos factores durante su desarrollo, por lo que el estudio del hidrotratamiento se hace aún más complejo al considerar la hidrodesnitrogenación.

Existen diversos factores que impondrán en los próximos años, retos importantes a las refinerías alrededor del mundo. Entre éstos tenemos que el mercado internacional de hidrocarburos es altamente cambiante, las dietas de las refinerías tienden a ser cada vez más pesadas con un alto contenido contaminante, y por ello, se requiere cada vez más, mayor cantidad de destilados livianos que cumplan con estrictas especificaciones de calidad. Debido a esto, se considera que los procesos de hidrotratamiento para remoción de azufre y otros compuestos, se perfilan como procesos claves para brindarle a las refinerías, la flexibilidad necesaria para adaptarse a los nuevos tiempos.

2.- Planteamiento del Problema.

El estudio y desarrollo de procesos dirigidos a reducir el contenido de azufre en destilados pesados es de gran importancia en el mundo energético de hoy por tres razones fundamentales:

1. Los óxidos de azufre liberados a la atmósfera durante la combustión de los hidrocarburos sulfurados son los mayores causantes de la contaminación ambiental por lluvia ácida.
2. Los compuestos sulfurados desactivan y por lo tanto afectan el rendimiento de catalizadores en varios procesos de la industria, como por ejemplo en el craqueo catalítico.
3. Muchos compuestos poliaromáticos que contienen azufre han sido considerados como contaminantes cancerígenos de gran peligrosidad para el ser humano.

En virtud de estos inconvenientes en la industria petrolera, se ha observado un creciente interés por el proceso de hidrotratamiento de gasóleos pesados, dado que éste es necesario para tratar las cada vez más comunes dietas de crudos pesados, y luego poder obtener a partir de éstas, un mayor rendimiento en destilados livianos que cumplan con las estrictas restricciones ambientales impuestas a éstos productos en el mercado mundial.

El departamento de Refinación y Comercio de PDVSA-Intevep S.A se encuentra en la actualidad desarrollando modelos de simulación en el programa Aspen Plus, con la finalidad de dar respuesta a distintos problemas de optimización de procesos dentro de las plantas refinadoras del circuito PDVSA, entre ellos el funcionamiento de las unidades HDT/HDS.

Para estudiar el comportamiento del proceso llevado a cabo en las unidades de HDT/HDS, es necesario ajustar la cinética involucrada en este proceso catalítico y luego a partir de ésta, modelar el comportamiento de los reactores adiabáticos.

Al modelar el comportamiento de los reactores de hidrotratamiento de forma rigurosa, se deben introducir en el simulador una gran cantidad de parámetros que en conjunto definan las principales propiedades o características de los compuestos y reacciones involucradas en el sistema. Esto hace que el simulador tarde un tiempo considerable en ejecutar la resolución de las múltiples ecuaciones diferenciales asociadas a los balances de masa y energía por medio de métodos numéricos.

Por lo tanto, una vez que se ha modelado el comportamiento del reactor de HDT, se hace muy engorroso su uso en otros ambientes de simulación desarrollados para otras aplicaciones de mucha importancia, como balances térmicos de planta, estudios de rendimiento de la unidad de FCC, funcionamiento de equipos en planta, entre muchos otras.

Se plantea entonces la alternativa de desarrollar un modelo de reactor adiabático de HDT basado en correlaciones semiempíricas con un limitado rango predictivo, con el cual se puedan realizar corridas en un tiempo considerablemente corto, obteniendo los mismos niveles de exactitud observados para el modelo riguroso, para de esta manera poderlo incluir en simulaciones desarrolladas para estudiar otras aplicaciones.

3.- Objetivos.

A continuación se presentan los objetivos planteados en el presente Trabajo Especial de Grado:

Objetivo General: Realizar un estudio del proceso de hidrotratamiento de gasóleos pesados, aplicado a una unidad de una de las refinerías del circuito PDVSA, con la finalidad de obtener un modelo de reactor reducido, representativo y versátil en Aspen Plus.

Objetivos Específicos:

- Hacer una revisión del actual modelo cinético y de simulación desarrollado por el departamento de Refinación y Comercio de PDVSA-Intevep, para el estudio del proceso de hidrotratamiento de gasóleos pesados en el paquete de simulación Aspen Plus 11.1.
- Realizar el ajuste de los parámetros cinéticos de las reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación, necesarios para la representación del comportamiento de un catalizador, en el proceso HDT de VGO en planta piloto, mediante la utilización del simulador Aspen Plus 11.1
- Generar datos de productos a partir del modelo riguroso de reactor flujo pistón previamente ajustado, variando las condiciones de operación en la simulación realizada en Aspen Plus 11.1.
- Desarrollar una serie de correlaciones empíricas, con el fin de predecir a partir de éstas las propiedades que describen la calidad de productos del proceso de HDT de VGO.

- Desarrollar dos modelos de reactores adiabáticos dentro de Aspen Plus 11.1, que se diferencien entre sí por la manera en que se determina la temperatura de la corriente de salida, con los cuales sea posible la resolución del modelo de HDT utilizando las correlaciones de estimación de calidad de producto previamente desarrolladas.
- Verificar la resolución integral del balance de materia y energía dentro del modelo de reactor adiabático desarrollado.
- Evaluar y comparar los modelos de reactor adiabático desarrollados con respecto a la calidad de los resultados y el tiempo de ejecución de los mismos.

4.- MARCO TEÓRICO

A continuación se presenta la explicación de todos los principios y criterios que conforman la base teórica y conceptual que se necesita manejar, para llevar a cabo el presente Trabajo Especial de Grado:

4.1.- Refinación de Petróleo.

La refinación del petróleo consiste en primer término, en separar el aceite crudo en diferentes fracciones basándose para esto en las diferencias en los rangos de ebullición. Esta separación llamada destilación, es llevada a cabo mediante la volatilización del crudo para luego condensar sus vapores (Gary, Handwerk, 1984).

Mientras que los principios físicos envueltos en la destilación no han cambiado con el pasar de los años, los equipos utilizados han ido evolucionando gracias a los avances tecnológicos, lo cual ha permitido, el incremento en la eficiencia del proceso. Originalmente, la destilación fue el único proceso empleado en la refinación. No obstante, el proceso de destilación por sí solo no era capaz de producir combustibles que cumpliesen con los requerimientos de calidad cada vez más exigentes en el mercado [FCC Preteat Workshop, 2003].

Numerosos procesos adicionales a la destilación se han desarrollado desde mediados del siglo XX, para convertir productos de hidrocarburos de poca calidad y valor comercial, en productos de alto valor agregado. Estos procesos operan con una o más fracciones de crudo provenientes de la destilación inicial y se encargan entre otras de llevar a cabo las siguientes funciones:

- Craqueo de productos más pesados para convertirlos en más livianos (FCC).
- Combinación de componentes livianos para obtener otros más pesados de mejor calidad (Polimerización/ Alquilación).
- Rearreglo de las estructuras moleculares para mejorar propiedades que aumenten su valor agregado, tal como el octanaje en las gasolinas (Isomerización).

- Tratamiento para remover contaminantes como azufre y nitrógeno (HDT).

Los productos más livianos derivados del petróleo aparte de los gases livianos C_1 - C_2 , son los gases licuados de petróleo (LPG), los cuales contienen propano y butano principalmente. El siguiente corte en volatilidad es la nafta, el cual conformará luego la gasolina. Luego le sigue el kerosene, seguido del diesel y del aceite de calefacción. Estos tres últimos conforman el grupo de los llamados “destilados medianos”. La fracción del petróleo crudo que no volatiliza a condiciones de presión atmosférica suele ser llamada de varias maneras, residuo atmosférico o residuo largo. Sin embargo, de este residuo aún es posible recuperar algunos destilados en condiciones de presión de vacío. Esto condujo a implantar una segunda etapa para destilar a presión de vacío el residuo atmosférico, para recuperar la fracción denominada como gasóleo de vacío, quedando como sub-producto un fondo o residuo de vacío.

Aún hoy existen refinerías de configuración sencilla, las cuales están usualmente limitadas a la destilación atmosférica y en algunos casos, destilación de vacío. Estas refinerías típicamente producen sólo unos pocos productos, como naftas, destilados, aceites residuales y asfalto. Las refinerías más complejas tienen unidades de proceso como coquificación retardada, craqueo catalítico, alquilación, reformación catalítica, isomerización, hidrotratamiento, y manufactura de lubricantes; produciendo así una amplia gama de productos los cuales incluyen gasolinas, combustibles de bajo nivel de azufre, lubricantes, asfaltos y materia prima para la industria petroquímica. Como ejemplo del esquema de una de estas complejas plantas de refinación puede observarse el esquema mostrado en la figura N°1 [U.S Petroleum Refining, 2000].

En la actualidad la industria de la refinación de petróleo se enfrenta a grandes retos impuestos por la redefinición de los mercados y a las restricciones ambientales. Esto se evidencia por la creciente demanda de productos livianos, como la gasolina y

Desalación: es el punto inicial de los procesos de refinación. Tiene como objetivo disolver en agua las sales inorgánicas y trazas de metales presentes en el crudo, para así evitar corrosión y desactivación de catalizadores en la planta. Se le aplica un alto diferencial electrostático para separar por gravedad a la fase acuosa del crudo.

Destilación de Vacío: el aceite pesado de alimentación proviene del fondo de la columna de destilación atmosférica. El vacío es creado mediante el uso de eyectores o bombas de vacío. A estas presiones sub-atmosféricas el residuo atmosférico se vaporiza a temperaturas más bajas, permitiendo que la destilación se lleve a cabo con un mínimo de craqueo térmico. Los productos obtenidos son gasóleo liviano de vacío, gasóleo pesado de vacío y residuo de vacío. Estas corrientes deben ser luego procesadas para obtener productos de mayor valor comercial.

Coquificación Retardada: este proceso se lleva a cabo a altas temperaturas y bajas presiones, y su objetivo es romper las macromoléculas presentes en corrientes de residuo atmosférico o de vacío para producir gas combustible, naftas, gasóleos y coque de petróleo.

Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC): utiliza un catalizador de características ácidas en combinación con altas temperaturas para convertir gasóleos atmosféricos y de vacío, y corrientes de otras unidades de la refinería en gases livianos y naftas. Los gases livianos (C_3 - C_5) son ricos en olefinas por lo que son enviados directamente a operaciones de alquilación, eterificación o polimerización para la producción de gasolinas de alta calidad y las naftas van al pool de gasolinas. También se produce coque.

Hidrocraqueo: se diferencia del FCC principalmente en que se mezcla la alimentación con hidrógeno y se utiliza un lecho fijo de catalizador, lo que permite

desulfurar además de craquear la corriente de combustible. Pese a su excelente rendimiento en jet fuel y gasolinas de alta calidad, lo costoso de la tecnología hace que su aplicación sea algo restringida en la industria.

Alquilación: esta operación consiste en combinar olefinas, usualmente propilenos, butenos, amilenos o una mezcla de estos, con isobutano para producir una corriente de muy alta calidad llamada alquilato, para la preparación de gasolina de alto octanaje y baja presión de vapor. La combinación de las olefinas se da en la presencia de un catalizador fuertemente ácido, HF o H_2SO_4 .

Reformación Catalítica: consiste en tratar corrientes de naftas pesadas provenientes de los procesos de destilación atmosférica e hidrocrqueo, en presencia de un catalizador, con el objetivo de producir insaturaciones y ciclación en sus cadenas carbonadas, de manera que el producto tenga un alto contenido de compuestos aromáticos como benceno, tolueno, y xileno. El catalizador está hecho a base de platino u otros metales nobles. El producto de este proceso tiene alto valor tanto como gasolina de alto octanaje, como materia prima de la industria petroquímica y se obtiene gas rico en hidrógeno como subproducto.

Isomerización: estas unidades son empleadas para convertir n-butano, n-pentano y n-hexano, en sus isómeros ramificados los cuales son, productos de alto octanaje,

Polimerización: combina olefinas livianas provenientes del craqueo térmico y FCC para formar hidrocarburos más pesados, típicamente gasolinas. Utiliza ácido fosfórico como catalizador.

4.2.- *Proceso de Hidrotratamiento.*

El proceso de hidrotratamiento es de una gran flexibilidad, lo que permite su aplicación a casi cualquier fracción de petróleo (Mc Ketta, 1982).

La primera aplicación de este proceso fue la desulfurización de destilados livianos con un contenido de azufre entre 100 ppm y 1% en peso. Inicialmente se comparó el HDT de mercaptanos presentes en nafta con la eliminación mediante el lavado con soluciones de hidróxido de sodio. Otras técnicas como adsorción de fase vapor sobre arcillas naturales, bauxita natural o alúmina sintética fueron alternativas utilizadas en los primeros años del siglo XX (McKinley J.B, 1957).

De acuerdo con el diagrama de bloques simplificado del proceso que se muestra en la Figura 2, se puede considerar a la unidad dividida en cuatro secciones las cuales son:

1. *Preparación de la Carga:* incluye todos los acondicionamientos especiales a los cuales se somete la carga: filtración, presurización, mezcla con el gas, y precalentamiento.
2. *Sistema de reacción:* incluye reactores, sistemas de distribución de la alimentación y sistemas de enfriamiento intermedios o “quench”.
3. *Sistema de separación:* equipos de separación de fases líquido-gas y de inyección de agua o aceite de lavado, incluye también enfriamiento, despresurización y despojamiento del producto hidratado.
4. *Sistema de reciclaje:* equipos de limpieza del gas de reacción y de reciclaje, además de la purga de gas necesaria para mantener la concentración de hidrógeno en el reactor en el nivel requerido.

De manera general el proceso se lleva a cabo de acuerdo al esquema del diagrama de flujo de proceso mostrado en la Figura.3.

El hidrógeno fresco proveniente de la unidad de reformación catalítica de naftas (85-90% en volumen) o de una planta de reformación de gas natural (95-98% en volumen) es comprimido y mezclado con el gas de reciclo de alto contenido de hidrógeno, por lo general con más del 70% en volumen [HDT/HDS Process Guide, 1988].

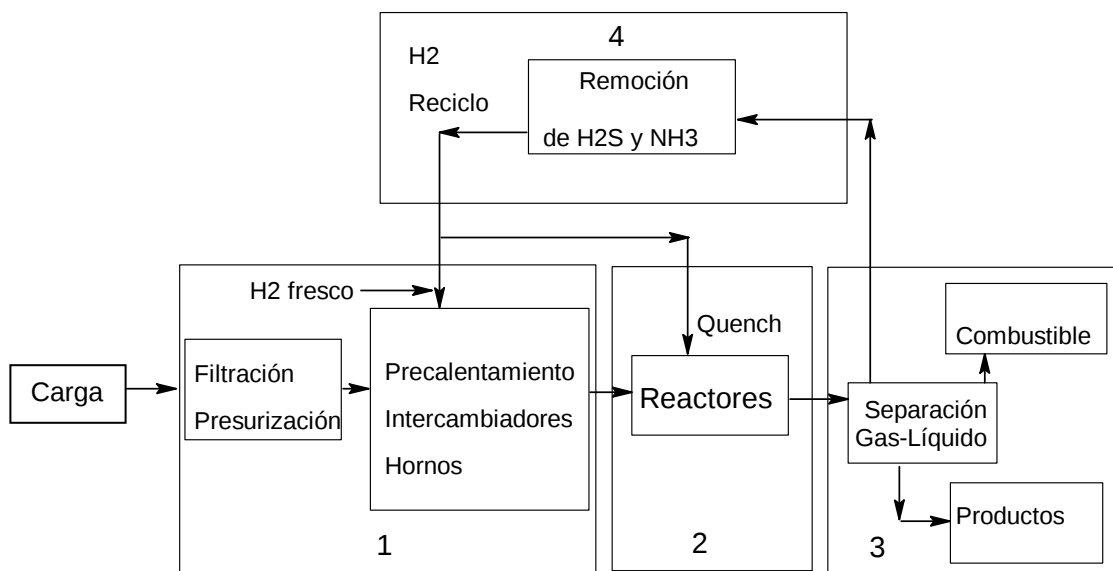


Figura 2.- Diagrama de bloques del proceso HDT/HDS.

Cuando la carga tratada tiene un alto contenido en azufre (más del 1%), se hace necesario aplicar un proceso de remoción de H_2S al gas de reciclo, usualmente se aplica un tratamiento con aminas, de manera que dicho compuesto no afecte la actividad y la estabilidad del catalizador.

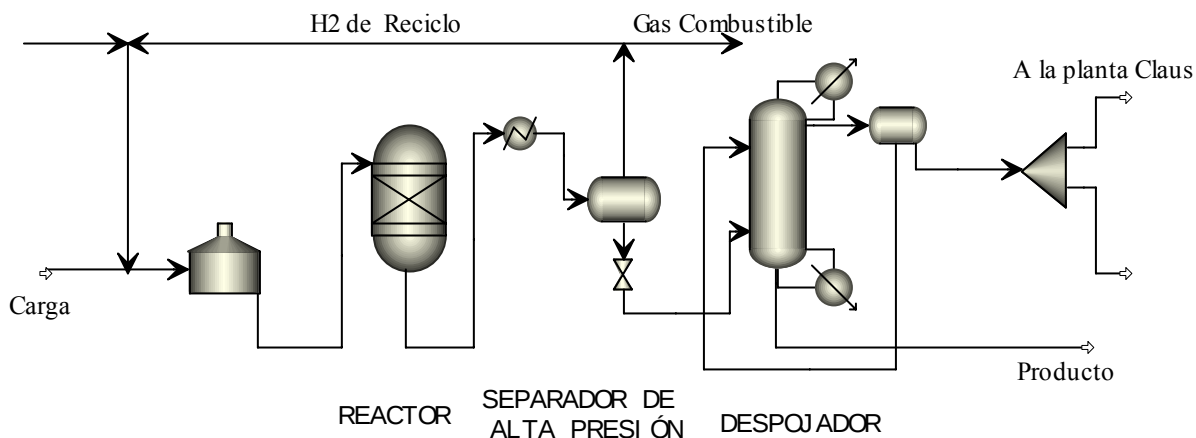


Figura 3.- Diagrama simplificado de flujo del proceso HDT/HDS

La alimentación fresca es bombeada a la presión de reacción y mezclada con la corriente de hidrógeno (fresco y reciclo). Esta mezcla es precalentada por intercambio con el efluente del reactor, luego es alimentada a un horno para elevar su temperatura hasta las condiciones de operación del reactor. Se introduce en sentido descendente en el reactor de lecho fijo catalítico donde tienen lugar fundamentalmente las reacciones de desulfuración, desnitrógenación y saturación de aromáticos, entre otras, de forma tal que el azufre y el nitrógeno orgánico presentes pasan a formar sulfuro de hidrógeno y amoníaco respectivamente. La gran mayoría de las reacciones de hidrotratamiento son exotérmicas, por lo que la temperatura a través de los reactores aumenta, haciéndose necesaria la inyección de corrientes frías de hidrógeno de reciclo “quench” generalmente, para regular el perfil de temperaturas a través del lecho catalítico [HDT/HDS Process Guide, 1988].

Una vez que el efluente del reactor ha sido parcialmente enfriado por intercambio de calor con la carga, pasa a través de un sistema de separación a alta presión, de aquí se obtiene el hidrógeno de reciclo. Luego la corriente líquida es alimentada a un sistema de separación de baja presión, y enviada a un despojador para remover el sulfuro de hidrógeno residual y, de ser necesario, estabilizar el producto. La presencia simultánea de grandes cantidades de H_2S y NH_3 puede generar obstrucciones en los equipos aguas abajo, debido a la formación de hidrosulfuro de

amonio [FCC Pretreat Workshop, 2003]. Para prevenir este fenómeno usualmente, se inyecta agua en el sistema de separación. También puede utilizarse agua de lavado cuando el hidrógeno fresco que se utiliza en el proceso proviene del reformado de nafta, ya que es posible que trazas de ácido clorhídrico contenido en el gas ocasionen la formación y precipitación de cloruro de amonio.

En algunos casos, específicamente cuando la carga proviene directamente de líneas y por lo tanto, no existen problemas potenciales de formación de depósitos, se precalienta sólo la corriente líquida con los efluentes del reactor y luego se le mezcla con el gas [HDT/HDS Process Guide, 1988].

En algunos esquemas, se utiliza la inyección de aceite de lavado en el sistema de separación para retener hidrocarburos livianos presentes en el gas de reacción.

Las condiciones de operación empleadas en el proceso de hidrotratamiento, dependen del rango de ebullición y de las características de la carga, además del grado de desulfuración deseado y del catalizador utilizado.

Los gasóleos de vacío son más difíciles de tratar que los atmosféricos por ser más pesados, tener mayor concentración de azufre y mayor tendencia a la formación de coque. Esta dificultad se atribuye principalmente a la remoción de azufre y nitrógeno contenidos en las complejas estructuras aromáticas presentes en las fracciones más pesadas. Además, estas cargas pueden contener metales y por ende causar una mayor desactivación del catalizador de hidrotratamiento [HDT/HDS Process Guide, 1988].

Variables de Proceso.

Aunque existen muchos factores que afectan las reacciones de hidrotratamiento, las variables más importantes son las relacionadas con la carga, las condiciones de operación y el catalizador.

a) Propiedades de la carga:

La propiedad que tiene mayor importancia es el punto de ebullición promedio, dado que está junto con el origen de la alimentación, definen las condiciones requeridas para llevar los niveles de contaminante a los deseados. Las cargas provenientes de craqueo térmico y catalítico suelen tener mayor contenido de azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos que cargas vírgenes con el mismo intervalo de ebullición, ya que en estas últimas dichos contaminantes no son liberados pese a al rompimiento de las moléculas carbonadas[FCC Pretreat Workshop, 2003].

En la Tabla 4.1 se presentan las propiedades de cuatro fracciones de distintos intervalos de ebullición, y en la Tabla 4.2 los resultados obtenidos en el hidrotratamiento de dichas fracciones.

Tabla. 4.1. Propiedades de cuatro cargas típicas a hidrotratamiento.

	Nafta 85% virgen/ 15% coquif	Destilado Medio 60% virgen/ 40% ARL de FCC	VGO	Residuo atmosférico
Dest. ASTM (°F)	D-86	D-86	D-1160	D-1160
IBP	180	385	680	670
10% v	235	440	800	780
50%v	280	515	860	920
90%v	340	570	990	-----
FBP	385	640	-----	-----
Gravedad API	54	31	20	15
Azufre (% p)	0,1	1,4	2,4	3,3
Nitrógeno (% p)	0,01	0,08	0,1	0,34
Olefinas (%v)	5	4	----	----
Pto. Fluidez (°F)	---	---	95	130
CCR (% p)	---	---	1,1	8,8
Níquel (ppm)	---	---	----	20
Vanadio (ppm)	---	---	----	70

Tabla 4.2. Resultados en el hidrotratamiento de varias fracciones.

	Nafta 85% virgen/ 15% coquif	Destilado Medio 60% virgen/ 40% ARL de FCC	VGO	Residuo atmosférico
LHSV (h^{-1})	4	3	1,5	0,5
Presión (lpc)	450	600	1000	1500
Gas/carga (SCFB)	600	800	1500	3000
Pureza H_2 (%v)	75	80	85	85
Consumo H_2 (SCFB)	75	175	250	700
T SOR entrada ($^{\circ}\text{F}$)	585	580	650	660
Δ Temperatura	30	50	40	70
T SOR salida ($^{\circ}\text{F}$)	615	630	690	730
HDS (%)	≥ 99	90	85	85
HDN (%)	≥ 99	50	45	40
Cicl. vida (Bbl/lb)	220	150	70	10

En la Tabla 4.3 se muestran las propiedades de gasóleos de vacío de diferentes procedencias (Farag et al, 2000). En ella puede observarse que el gasóleo obtenido en un proceso de conversión o craqueo catalítico contiene una alta concentración de nitrógeno, aunque menor que el gasóleo de conversión térmica. Para la primera fracción de carga mostrada en la tabla 4.3, el contenido de nitrógeno básico es bajo, lo que se explica por el hecho de que los compuestos nitrogenados son adsorbidos en gran medida por los ácidos del catalizador de craqueo catalítico. Además, este tipo de gasóleo es más aromático y poliaromático que el resto. Esto se debe a que en el craqueo catalítico no se rompen los anillos aromáticos sino las cadenas alifáticas unidas a ellos, por lo que se obtienen fracciones concentradas en poliaromáticos principalmente. En cambio los gasóleos de conversión térmica tienen niveles de poliaromáticos semejantes a los de destilación atmosférica, ya que en los procesos térmicos, los poliaromáticos son convertidos en coque, mientras que los

aromáticos menos condensados se mantienen como producto líquido [FCC Pretreat Workshop, 2003].

Tabla 4.3. Propiedades de Gasóleos de Vacío de distintas procedencias

Origen	HCCO FCC	LVGO Destilación	HKGO Coker	HVGO Destilación
Grav. API	11,1	23,4	16,8	19,8
Azufre (% p)	2,32	1,72	2,69	1,90
N Total (ppm)	1530	1010	3030	1700
N Básico (ppm)	48	249	1040	466
Aromáticos (%p)	67,5	45,1	65,6	56,6
PE (MeABP) (°C)	388	390	398	482

b) Condiciones de Operación.

La severidad de las condiciones a las que operan las unidades de tratamiento con hidrógeno, es mayor al aumentar la temperatura media de ebullición de la carga y la concentración de impurezas. Las condiciones que normalmente se fijan son: la temperatura, la velocidad espacial, la presión parcial de hidrógeno, y la relación hidrógeno/carga. Estas deben considerarse en forma conjunta para lograr una operación óptima [FCC Pretreat Workshop, 2003] .

Temperatura: se considera la variable más importante para controlar el nivel de progresión de las reacciones.

Dado que las reacciones de hidrotratamiento son exotérmicas, se observa un incremento en la temperatura a lo largo del reactor. Para fines de análisis cinéticos y de diseño, se define la **temperatura isotérmica equivalente** como la temperatura de entrada más dos tercios del incremento de temperatura adiabático [HDT/HDS Process Guide,1988].

En general un incremento de la temperatura conlleva a un mayor nivel de remoción de azufre y nitrógeno así mismo hace que la saturación de compuestos aromáticos se incremente hasta un límite a partir del cual el equilibrio se desplaza hacia la deshidrogenación. Pero el fenómeno más desfavorable para el proceso de HDT, es la formación de coque a altas temperaturas debido al craqueo térmico, el cual acelera en gran medida la desactivación del catalizador.

A medida que transcurre el tiempo de operación de la unidad, la temperatura del reactor debe ser aumentada para compensar la disminución de la actividad del catalizador y poder mantener los niveles de desulfuración. Cuando se llega a una temperatura máxima impuesta por la metalurgia del reactor o por inestabilidad del producto, se debe regenerar o reemplazar el catalizador [HDT/HDS Process Guide,1988].

Velocidad Espacial (LHSV): se define como la relación entre el flujo volumétrico de la corriente de alimentación al reactor por hora (mezcla carga mas hidrógeno) y el volumen de lecho catalítico. Por tanto el recíproco de la velocidad espacial es el tiempo espacial que es proporcional al tiempo de residencia de la carga en el reactor.

En una unidad operativa el volumen del lecho de catalizador tiende a ser fija, por lo que la velocidad espacial se puede variar al modificar el flujo de alimentación. Una reducción del LSHV implica un mayor tiempo de contacto entre la carga y el catalizador por lo que se aumentan los niveles de conversión de todas las reacciones, así como el consumo de hidrógeno y la deposición de coque [HDT/HDS Process Guide,1988].

Presión Parcial de Hidrógeno: porción de la presión total ejercida por el hidrógeno presente en el sistema. Ésta es función de la presión total en el reactor y de la concentración de hidrógeno en el mismo. Por lo tanto puede incrementarse ésta al aumentar cualquiera de estos dos parámetros.

Para que una reacción catalítica ocurra, los reactantes, que en este caso son el hidrocarburo y el hidrógeno, deben ser adsorbidos en la superficie del catalizador. La velocidad de reacción depende de la concentración de estos en la superficie del catalizador, la cual es proporcional a su concentración en la corriente alimentada al reactor. Para obtener concentraciones equivalentes en la superficie del lecho, la presión parcial de hidrógeno debe ser mayor que la presión parcial de los hidrocarburos más livianos contenidos en la fracción de hidrocarburo tratada, además de esto, el valor óptimo de esta relación dependerá también de otras propiedades de la carga como el Carbon Conradson [HDT/HDS Process_Guide,1988].

Al aumentar la presión parcial de hidrógeno aumenta la remoción de nitrógeno y azufre y disminuye la velocidad de desactivación del catalizador.

Relación Hidrógeno/Carga: flujo volumétrico de hidrógeno entre flujo volumétrico de gasóleo alimentado; se debe suplir el hidrógeno en exceso para cumplir con los requerimientos de altas presiones parciales de hidrógeno en el reactor. El nivel de desulfuración presenta un máximo al aumentar la relación hasta el punto que representa el paso de la operación en flujo de escurrimiento “trickle bed” a la operación en fase gaseosa continua (donde el hidrocarburo ya no fluye sobre la superficie del catalizador en forma de película, sino que se ve arrastrado por la fase gas) [FCC Pretreat Workshop, 2003].

4.3.- Compuestos y Reacciones involucradas en el proceso de Hidrotratamiento.

En esta sección se hará una breve descripción de los principales grupos de compuestos contaminantes que se encuentran en los gasóleos pesados y de las reacciones de HDT en la que estos se ven involucrados, con sus respectivos mecanismos, sin llegar a proporcionar datos específicos en cuanto a la cinética o a la termodinámica de las mismas lo cual se hará más adelante.

El petróleo contiene una gran variedad de elementos inorgánicos como azufre, nitrógeno, oxígeno, vanadio, sodio y ocasionalmente hierro y arsénico. Estos elementos forman compuestos orgánicos de diversa complejidad, desde moléculas muy sencillas como la de los mercaptanos, hasta muy complejas como las de los asfaltenos [Hydrotreatmen Catalyst,1988]. Debido a esta gran variedad de compuestos se presentan diversos sistemas reaccionantes que incluyen infinidad de reacciones químicas. Durante el hidrotratamiento ocurren simultáneamente diversas clases de reacciones, hidrodeshidrosulfurización (HDS), hidrogenación (HDN), hidrodesaromatización (HDA) e hidroxigenación (HDO), las cuales deben ser tomadas en cuenta si se pretende entender los patrones de reacción de las unidades comerciales (Girgis, Gates, 1991).

4.3.1) Componentes Sulfurados y Reacciones de Desulfuración.

El contenido de azufre en el crudo virgen puede variar desde de unas pocas partes por millón hasta un dos o tres por ciento en peso, dependiendo del origen del crudo. Las cantidades relativas de las distintas clases de compuestos sulfurados varían también según el origen del crudo y, para un mismo crudo, según la fracción de destilación (Schuman et al, 1971).

A medida que aumenta el punto de ebullición promedio en los cortes de destilación del crudo, se incrementa la complejidad, la cantidad y el contenido de los compuestos sulfurados. Estos pasan de ser muy simples y fácilmente identificables en los cortes livianos, a ser muy complejos y de difícil identificación en las fracciones más pesadas (Grange, 1980).

En las fracciones más pesadas el azufre está presente casi exclusivamente en anillos aromáticos, ya que al aumentar la densidad del corte aumenta la tendencia a formar compuestos cíclicos (Schulz et al, 1999). Ma, Mochida y sus colaboradores encontraron en sus investigaciones basadas en análisis a las fracciones no polares de gaseoleos pesados que, para estas fracciones de crudo, las estructuras sulfuradas predominantes son las siguientes y su distribución en el gasóleo pesado: alquil benzo[*b*]tiofenos (BT's), dibenzo[*b,d*]tiofenos (DBT's), benzonaftotiofenos (BNT's), y fenantro[4,5-*b,c,d*]tiofenos (PT's) cuyas estructuras se muestran a continuación:

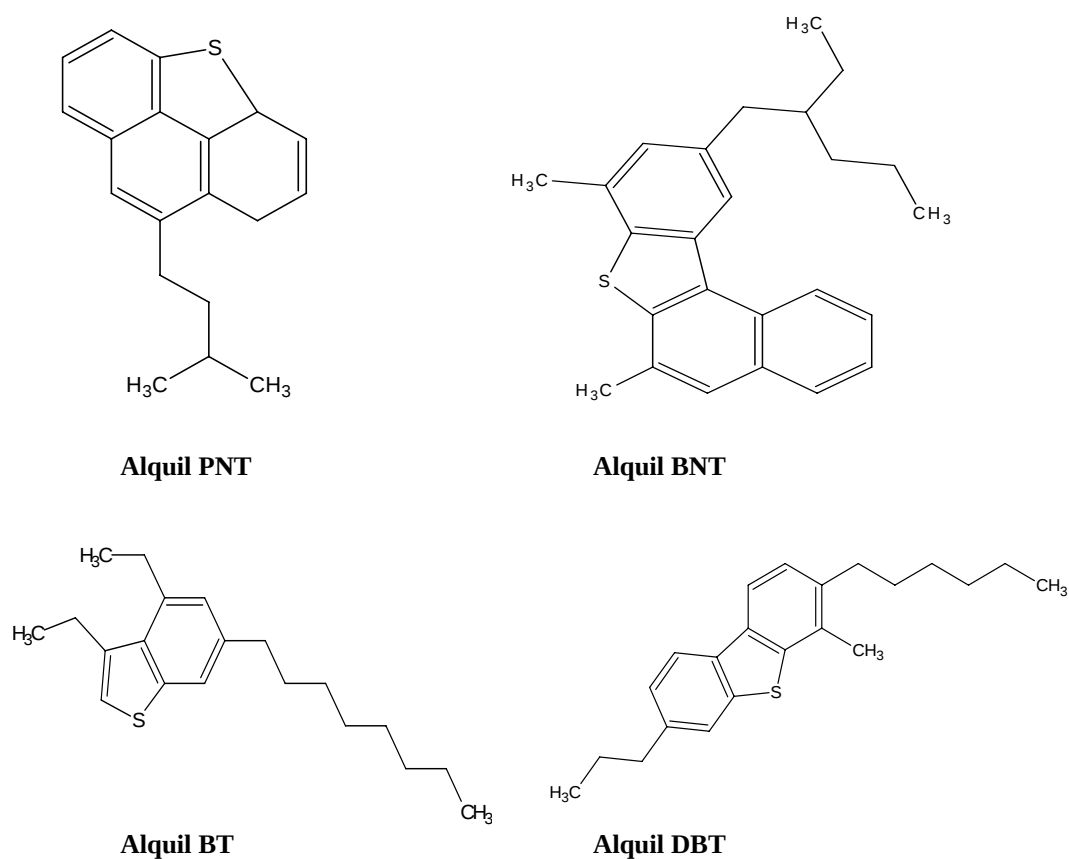


Figura 4. Especies sulfuradas mayormente encontradas en las fracciones de gasóleos pesados. En orden descendente de aparición en la figura: alquil [4,5-b,c,d]PT con 5 átomos de carbonos alquílicos, alquil BNT con 8 átomos de carbonos alquílicos, alquil BT con 12 átomos de carbonos alquílicos y alquil [b,d]DBT con 9 átomos de carbonos alquílicos.

Además de esto Ma, Mochida et al (1997), presentan resultados de distribución de estos compuestos para distintas fracciones de VGO que se muestran en la tabla 4.4

Tabla 4.3.i.- Concentración de los compuestos sulfurados típicos en una fracción de VGO.

Compuesto	C p (ppm)
alquil BT	4100
alquil DBT	4490
alquil MDBT	1362
alquil DMDBT	1118
alquil BNT	7147
alquil PT	2783

Para estas complejas moléculas de hidrocarburos saturados no se han podido realizar hasta el momento estudios cinéticos y de mecanismos de reacción detallados dado que los análisis cromatográficos y espectrométricos son complicados; por lo tanto se ha basado su estudio en entender los mecanismos y la cinética de estructuras menos complejas como las que se muestran a continuación:

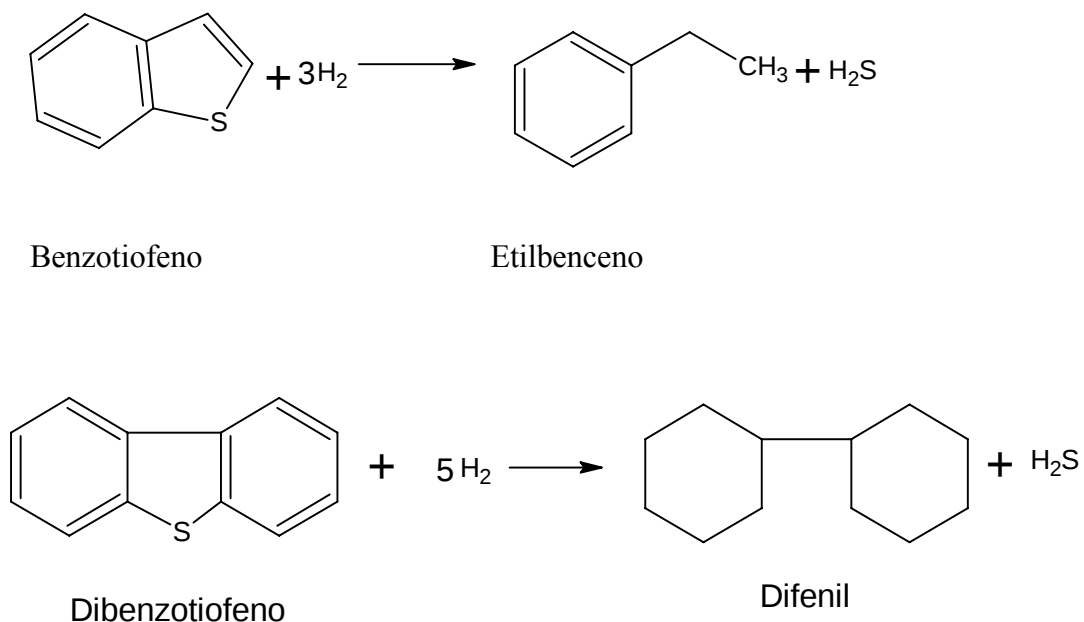


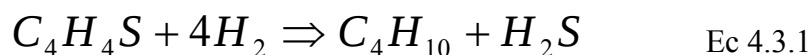
Figura 5.- Reacciones tipo de HDS de BT's y DBT's .

Las reacciones de HDS son relativamente simples, exotérmicas, y pueden producir un hidrocarburo insaturado y H_2S o un hidrocarburo saturado y H_2S , aunque

este último camino no se ve termodinámicamente favorecido a las condiciones normales de las unidades de HDT. La facilidad para remover azufre disminuye en el siguiente orden de acuerdo a los compuestos:

tiofenos>benzotiofenos>dibenzotiofenos

Estequiométricamente el tiofeno reacciona con hidrogeno según la siguiente ecuación:



En los residuos de petróleo las estructuras de azufre son similares a las de los gasóleos, pero contienen mayor cantidad de azufre. Adicionalmente contienen macromoléculas de compuestos asfálticos, en las que se halla también nitrógeno, níquel y vanadio. De éstas macroestructuras es muy difícil de remover el azufre (Ma, Mochida et al, 1996).

La velocidad de reacción de los diferentes isómeros depende de la ubicación exacta de las cadenas alifáticas laterales (Schulz et al, 1999). En la figura 6 se muestra que bajo las mismas condiciones de reacción, la conversión fraccional de diferentes compuestos dibenzotiofénicos, depende en gran medida de factores estéricos.

Conversión Relativa al DBT

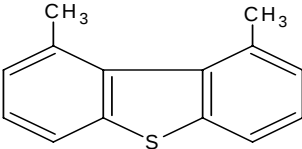
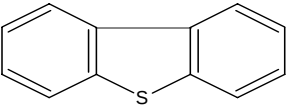
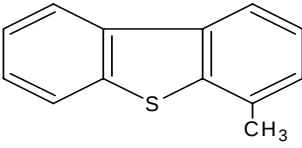
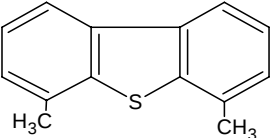
	1,0000
	1,4533
	0,2831
	0,1385

Figura 6.- Comparación de la reactividad de distintas moléculas de dibenzotiofenos.

Los compuestos sulfurados de tres anillos bencénicos (BNT) tienen una reactividad en HDS de un orden de magnitud menor que los compuestos de dos anillos exceptuando al 4,6DMDBT y al 4MDBT, pero la reactividad es similar con los que tienen más de tres anillos (Girgis, Gates, 1991) .

Ma et al (1996) reporta que la reactividad de HDS de las especies sulfuradas en VGO, no es una función simple de la cantidad o tipo de anillos aromáticos. Los compuestos alquil BT'S exhiben la mayor reactividad en HDS, en cambio para el alquil DBT's se observan diferentes reactividades, fuertemente dependiente de la posición de los sustituyentes alquílicos. La menor reactividad se observa para los alquil 4,6 DMDBT's. Los alquil PT's (fenantrenos) y alquil BNT's

(Benzonaftotiofenos) tienen una menor reactividad que los DBT exceptuando los DBT's con sustituyentes en las posiciones 4 y/o 6.

Kilanowski et al (1980) reportó que para un proceso de HDS llevado a cabo en un reactor tipo pulso a 1 atm y 450°C sobre un catalizador CoMo/Al₂O₃ las reactividades de los tiofenos, los benzotiofenos y los dibenzotiofenos eran aproximadamente iguales.

Van Parijs et al. (1986) encontró qué en experimentos con presiones entre 5 y 30 atm con reactantes en fase gaseosa, la reactividad de los tiofenos era sustancialmente menor a la de los BT. Benzotiofenos y Dibenzotiofenos tienen reactividades similares en experimentos realizados en un reactor de lecho fijo a 59 atm de presión en presencia de inhibidores fuertes como la quinolina en la alimentación (Rodríguez, Ancheyta, 2003).

Estos contrastes en las reactividades de HDS sugieren que ellas dependen en gran medida de las condiciones de operación, como por ejemplo las concentraciones de reactantes orgánicos y productos, hidrógeno y sulfuro de hidrógeno. Las comparaciones entre reactividades deben hacerse cuando las concentraciones de inhibidores y otros compuestos orgánicos son bajas y cuando las concentraciones de hidrógeno y H₂S son similares a las utilizadas a escala comercial (Girgis, Gates, 1991).

Los modelos cinéticos desarrollados para las reacciones de HDS proponen dos mecanismos distintos: Hidrogenólisis e Hidrogenación (Mochida et al, 1999). Ver figura N°7. Las velocidades de reacción demuestran que el mecanismo correcto es el primero, por lo que se ve corroborado por la siguiente explicación:

En la hidrogenólisis luego de la adsorción de la molécula de hidrógeno sobre la superficie del catalizador, se rompe el enlace C-S para después transferir el átomo del gas reactante al átomo de carbono insaturado.

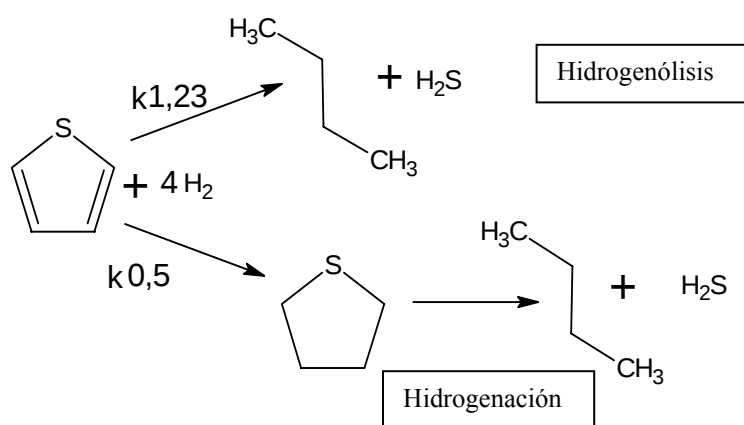


Figura 7. Mecanismos de reacción de HDS de la molécula de tiofeno

En la hidrogenación el átomo de hidrógeno es primero absorbido por la insaturación del carbono y luego rompe la escisión del enlace C-S.

Houalla et al. (1978) propuso un mecanismo detallado la desulfuración del dibenzotiofeno basándose en datos obtenidos en laboratorio (Girgis, Gates, 1991). Como podemos ver en la figura N°8, la conversión del DBT procede selectivamente hacia la reacción donde haya menos consumo de hidrógeno haciendo que la hidrogenación del bifenil y el ciclohexilbenceno (lado derecho) sean considerablemente bajas.

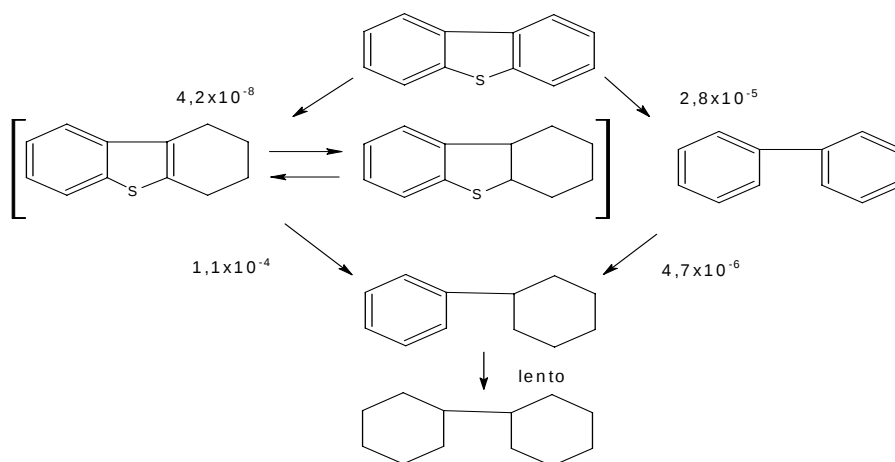


Figura .8. Mecanismos de reacción de HDS de la molécula de dibenzotiofeno. Propuesta por Houalla et al (1978)

Farag et al (1998) reporta lo siguiente: “Compuestos sulfurados poliaromáticos como los derivados del dibenzotiofeno, son conocidos por ser los más difíciles de remover. A diferencia de compuestos de uno o dos anillos de estructura sencilla, en la desulfuración de compuestos sulfurados poliaromáticos, los productos observados son generalmente obtenidos por más de un mecanismo de reacción. Por lo tanto estos autores plantean considerar una red de reacciones paralelas y secuenciales.”

Ma, Mochida et al (1996) aseguran que es necesario entender por completo las reactividades de HDS y mecanismos de reacción de varios compuestos sulfurados, especialmente los refractarios presentes en destilados pesados. La existencia de una larga cantidad de compuestos policíclicos-poliaromáticos y sus derivados alquil-sustituídos fue determinada en fracciones de hidrocarburos pesados. Desafortunadamente, sus reactividades de HDS aún no han sido bien definidas. En este trabajo se reportan reactividades para cuatro grupos distintos de compuestos sulfurados según su estructura molecular: alquil-BT's, alquil-DBT's, alquil, PT's y alquil-BNT's para un catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La mayor parte de los alquil-BT's mostraron una reactividad considerablemente mayor que el DBT, su reactividad relativa con respecto al DBT es mayor a 3 en la mayoría de los casos.

Alquil-DBT's tienen reactividades bajas y muy diferentes, dependiendo de la posición de sus sustituyentes alquílicos. Los DBT sin sustituyentes en las posiciones 4 y/o 6 tienen reactividades relativas entre 1,14 y 0,74. Por otro lado el 4,6-DMDBT tiene una tasa relativa constante de 0,09. Alquil-BNT's mostró reactividades de HDS moderadas, las cuales oscilan entre 1,02 a 0,41. La constante de los alquil-PT's varían entre 0,27 y 0,7.

Farag et al (1998) reporta reactividades relativas de compuestos modelos en HDS y HDN, en un proceso que utiliza un catalizador NiMoS/Al₂O₃. Ellos reportan el siguiente orden de reacción BT>DBT>4-MDBT>4,6-DMDBT.

4.3.2) Componentes Nitrogenados y Reacciones de Desnitrogenación.

La remoción de los compuestos nitrogenados presentes en las distintas fracciones de petróleo es de mayor dificultad que la remoción de azufre, por lo que requiere de condiciones más severas para llevarse a cabo [FCC Pretreat Workshop, 2003]. Hasta hace pocos años, las pequeñas cantidades presentes de estos compuestos en destilados livianos habían provocado un desinterés general en la industria por la remoción de nitrógeno de fracciones de petróleo [U.S Petroleum Refining, 2000].

Hoy en día ha cambiado esta situación, dada la necesidad de procesar cargas más pesadas y de mejorar la calidad de corrientes ricas en compuestos nitrogenados altamente refractarios, sobre todo cuando la corriente tratada es utilizada para alimentar a la unidad de craqueo catalítico. Además debido a su alta adsorbibilidad los

nitrogenados tienen fuertes efectos inhibidores sobre otras reacciones importantes en HDT (Ho et al, 1993).

Los compuestos nitrogenados presentes en las fracciones de petróleo o en crudos sintéticos se pueden agrupar en dos grupos: heterocíclicos y no heterocíclicos. Estos últimos comprenden a las anilinas y las aminas alifáticas, las cuáles reaccionan fácilmente, los heterocíclicos se dividen a su vez en anillos piridínicos de seis miembros y anillos pirrólicos de cinco. Ambos presentan grandes diferencias en el grado de adsorción y en su reactividad. Véase figura 9.

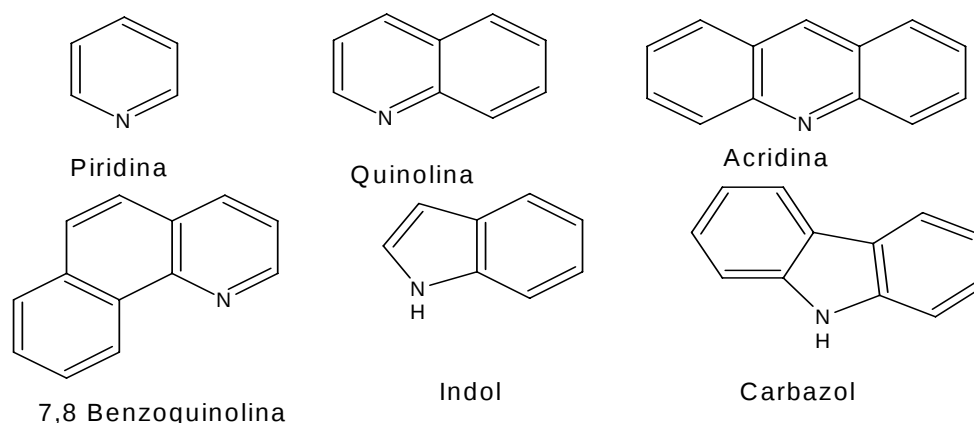


Fig 9. Moléculas nitrogenadas comunes en la fracciones de VGO.

En los anillos pirrólicos (5 miembros), el par extra de electrones del nitrógeno no está asequible para reaccionar con los ácidos, es decir están estéricamente impedidos por el átomo de hidrógeno, por lo que se consideran no- básicos. Por el contrario los anillos piridínicos (6 miembros), se consideran como bases fuertes, ya que, interactúan con los sitios ácidos de la superficie del catalizador (Prins et al, 2001).

Las reacciones de HDN ocurren a través de mecanismos complejos que involucran un gran número de especies intermedias con diferentes reactividades y grados de adsorción. Por esta razón se ha basado el estudio de estas reacciones en compuestos

modelo para lograr su comprensión (Ho et al, 1993). Entre estos compuestos cabe mencionar la piridina, la quinolina y el indol, entre otros. Generalmente las reacciones de hidrogenación de estos compuestos se dan de manera más rápida que la hidrogenólisis, por lo que en éste radica el paso limitante de la reacción (Bej et al, 2001).

Por lo antes explicado, se sabe que la desnitrogenación de los compuestos heterocíclicos ocurre mediante una completa hidrogenación de las insaturaciones del anillo, seguida del rompimiento del enlace C-N (hidrogenólisis), lo que se tipifica en la reacción de la piridina (Prins et al 2001).

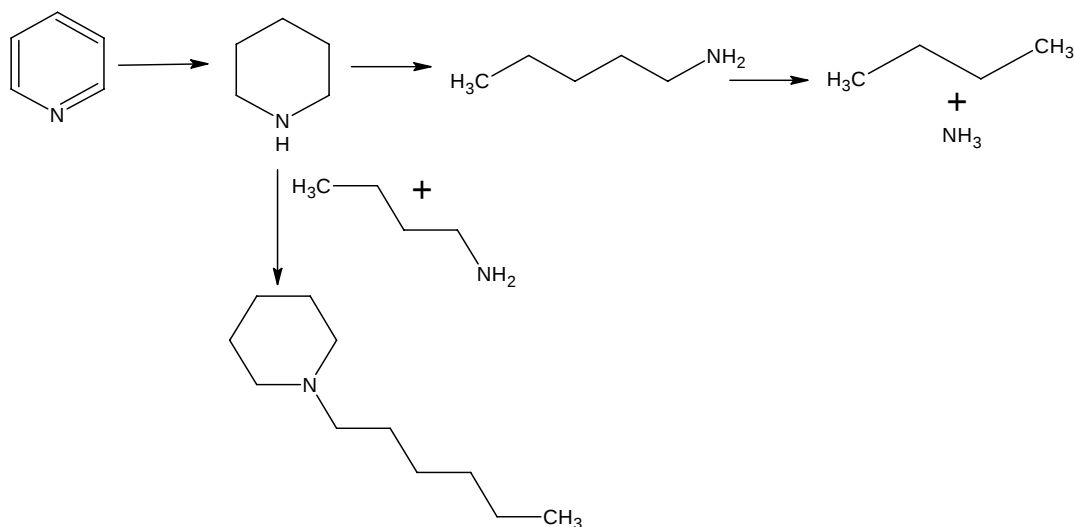


Figura 10. Mecanismo de reacción para la Piridina propuesto por Hanlon (1987).

Como ejemplo de la desnitrogenación de nitrogenados básicos, se muestra en la figura N°10 la reacción de la piridina. En ella se muestra que la hidrogenación de éste compuesto es irreversible

En cuanto a los compuestos no-básicos (heterocíclicos de cinco miembros), la desnitrogenación ocurre por una secuencia de reacciones de hidrogenación e

hidrogenólisis (Bej et al, 2001). Dentro de los compuestos no básicos, sólo para el indol se ha propuesto un mecanismo de reacción (Girgis, Gates, 1991), el más detallado fue propuesto por Bhinde (1979). Ver figura N°11. En este estudio la hidrogenación del indol fue apreciablemente rápida, aunque ésta presenta un virtual equilibrio con el reactante

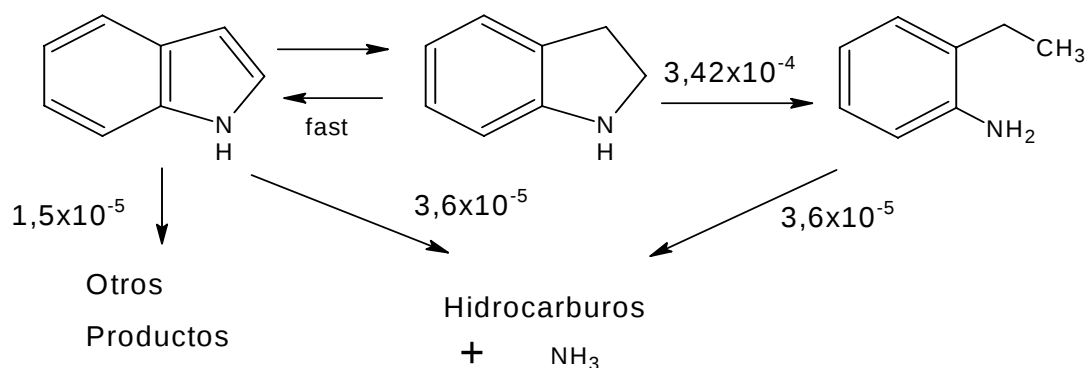


Figura 11. Mecanismo de reacción para el Indol propuesto por Bhinde (1979).

Kwak et al (1994) reporta las siguientes reactividades relativas para compuestos nitrogenados no básicos Indol > alquil-Indol > Carbazol > 1alquil-Carbazol > 1,8 dialquil-Carbazol.

4.3.3) Hidrogenación de Aromáticos.

En el pretratamiento de gasóleos de vacío que serán alimentados a craqueo catalítico, es necesario reducir el contenido de poliaromáticos ya que inducen la formación de coque sobre la superficie del catalizador utilizado en HDT inhibiéndolo, lo que afecta los procesos aguas abajo.

A diferencia de todas las reacciones anteriores la hidrogenación de aromáticos está determinada por un equilibrio termodinámico. A presiones parciales típicas de hidrógeno en la unidad (500-900psia), el incremento de la temperatura hace que la

saturación de aromáticos aumente, hasta un límite después del cual la deshidrogenación es favorecida por el aumento de la misma variable (Nguyen et al, 2003).

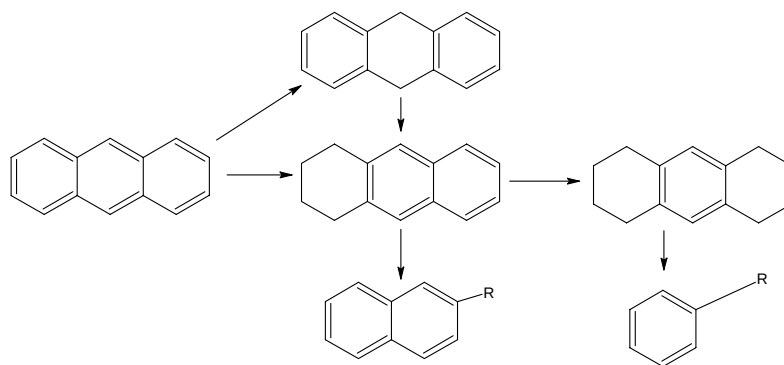


Figura 12.- Mecanismo de reacción para la hidrogenación e hidrocrackeo de antraceno sugerida por Wiser et al (1970) [11].

Las reacciones de hidrogenación de hidrocarburos aromáticos son reversibles, provocando conversiones de equilibrio siempre menores al 100% bajo condiciones de operación. Se presentan productos secundarios no identificables generados por isomerización de los anillos bencénicos.

4.3.4) Compuestos Oxigenados y Reacciones de Desoxigenación

El oxígeno presente en las distintas fracciones de petróleo generalmente se halla en forma de ácidos nafténicos, alcoholes, éteres y fenoles.

El hidrotratamiento utilizado para llevar a cabo las reacciones de HDS y HDN elimina en la mayoría de los casos los compuestos oxigenados adecuadamente a las condiciones de operación de la unidad (Girgis, Gates, 1991) . El mecanismo de remoción de oxígeno es similar al de hidrodesulfuración. Se adsorbe el oxígeno en la

superficie del catalizador, se rompe el enlace C-O y luego se da la hidrogenación.

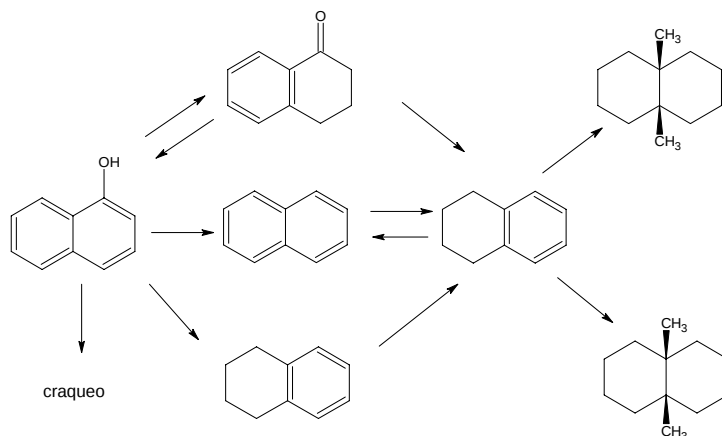


Figura 13.- Mecanismo de reacción para el 1-naftol propuesto por Li et al (1985).[11]

4.3.5) Hidrogenación de Olefinas.

La saturación de olefinas y diolefinas es muy importante para corrientes que han sido craqueadas, ya que estos compuestos no se encuentran presentes en las corrientes vírgenes. Las cargas que provienen de craqueo y que contienen diolefinas son inestables y deben ser protegidas del contacto con oxígeno para evitar la formación de gomas (polimerización de olefinas) antes del HDT. Las reacciones de saturación de olefinas y diolefinas son altamente exotérmicas, por lo que cuando la alimentación a la unidad presenta un alto contenido de olefinas, requiere de atención especial el control de temperatura en el reactor.

4.3.6) Desmetalización.

Es sobretodo importante en el hidrotratamiento de residuos pesados, los cuales contienen grandes cantidades de metales pesados principalmente níquel y vanadio, entre otros. Estos elementos se encuentran contenidos en compuestos

policíclicos altamente condensados y de alto peso molecular, llamados asfaltenos [Hydrotreatment Catalyst, 1988].

4.3.7) Hidrocraqueo.

Las moléculas de hidrocarburos sometidas a altas temperaturas en presencia de un catalizador adecuado e hidrógeno son propensas a craquearse para formar moléculas más simples. Esta reacción se considera como no deseada ya que produce coquificación sobre la superficie del catalizador lo que produce su subsecuente desactivación [Hydrotreatment Catalyst, 1988].

4.4.- Catalizadores de Hidrotratamiento.

Los sulfuros de los metales del Grupo VI de la tabla periódica de los elementos, son muy buenos catalizadores para reacciones de hidrogenación con la ventaja adicional de que son estables en presencia de compuestos organo-sulfurados y H_2S . El Molibdeno es ampliamente utilizado en las tecnologías comerciales de hidrotratamiento; éste es normalmente promovido por un metal del Grupo VIII, específicamente Cobalto o Níquel, y dispuesto sobre un soporte de γ – alúmina. El catalizador más comúnmente utilizado, es el denominado “cobalto-molibdeno”, normalmente representado como $CoO-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ en su forma oxidada. Un catalizador estándar comercial contendrá más del 20% de su peso de CoO y MoO_3 . $NiO-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ en lugar del catalizador promovido por cobalto es también utilizado, especialmente cuando en la carga alimentada a la unidad, se observa un alto contenido de compuestos nitrogenados (Thomas, 1970).

Los catalizadores de hidrotratamiento deben presentar una gran funcionalidad catalítica, la cual incluye actividad y selectividad hacia reacciones que pudieran generalizarse dentro de dos grandes categorías: la Hidrogenación y la Hidrogenólisis. Para la remoción de azufre HDS se necesita principalmente de H_2 , mientras que para

el proceso de HDN ambos caminos están involucrados, sobre todo cuando la molécula de nitrógeno está asociada a un anillo aromático. Los mecanismos utilizados en las reacciones de hidrodeshidrogenación y hidrodeshidrogenación no se habían establecido hasta mediados de los años setenta (Weisser et al, 1973). Rollman (1982) reportó reactividades de fenoles sustituidos presentes en mezclas que contenían hidrocarburos sulfurados, nitrogenados y aromáticos.

La formulación de los catalizadores de hidrotratamiento, en cuanto a las propiedades físicas y químicas, tanto del soporte como de la fase activa dependen de la aplicación que se requiera, de la naturaleza y reactividad de la carga y de las condiciones de operación .

La inclusión de fracciones y crudos más pesados a las dietas de refinación ha traído como consecuencia la necesidad de desarrollar nuevos catalizadores con diferente funcionalidad. Inicialmente, los catalizadores para el hidrotratamiento de naftas y destilados eran sólo utilizados para la remoción de azufre. Hoy en día, estos catalizadores deben poseer además actividad desnitrogenante. En el caso de los gasóleos de vacío, aunado a la exigencia de disminuir los niveles de azufre y aromáticos, la presencia de metales introduce requerimientos adicionales a los catalizadores . A continuación se presentan distintos tipos de catalizadores de acuerdo a su funcionalidad catalítica:

- **Hidrodeshidrogenación:** si bien la naturaleza de la fase activa del catalizador no es perfectamente conocida, ha sido ampliamente aceptado el hecho de que el estado activo de los catalizadores es el sulfurado. De una adecuada presulfuración depende un óptimo desempeño del catalizador con una alta actividad y estabilidad durante todo el proceso.

El proceso de presulfuración puede realizarse en fase líquida o gaseosa. Generalmente en fase líquida en las refinerías se utiliza mercaptanos disueltos en gasoil. La presulfuración en la fase gaseosa utiliza una mezcla de H_2 y H_2S .

Se ha determinado que la relación másica, en base atómica, $r = M1/(M1 + M2)$ determina en cierta manera la funcionalidad catalítica. La actividad en HDS se maximiza para valores de r alrededor de 0,3 y 0,4. Este valor depende de si $M1$ es Co o es Ni. Por otro lado la Hidrogenación se maximiza para valores de r en el rango de 0,2-0,3. Esta actividad hidrogenante proporciona un mecanismo para controlar la deposición de coque y así prolongar la vida del catalizador, sin embargo esto hace sumamente alto el consumo de hidrógeno, de manera que la actividad H^+ debe ajustarse de forma que cumpla los requerimientos económicos del proceso (Ho et al, 1993).

Katzer (1975) reporta que la concentración del elemento promotor sea Co o Ni en su forma oxidada, está generalmente comprendida en el intervalo de 2 a 5% en peso. En el caso del metal activo (Mo), la concentración de su forma oxidada está en el intervalo de 10 a 16% en peso, lo cual al ser sumado coincide con lo reportado por (Weisser, 1973).

Las condiciones de operación y las propiedades de la carga son los principales factores que definen las especificaciones correspondientes al soporte. En principio se puede apuntar que las mayores exigencias al soporte se refieren a sus propiedades físicas. El soporte más ampliamente utilizado es la alúmina, aunque también se conocen catalizadores soportados sobre sílice y sílicealúmina. La sílice ofrece ventajas en dureza pero varias desventajas en las propiedades químicas del catalizador (Weisser, 1973).

- **Hidrodesnitrogenación:** anteriormente el nitrógeno era parcialmente removido durante el proceso de HDT, más no era considerado como de suma importancia; pero

en las últimas décadas, la necesidad de catalizadores más activos y selectivos hacia la HDN ha ido haciendo cada día más imperativa debido a las nuevas regulaciones ambientales.

La mayor parte de los compuestos nitrogenados del crudo, son del tipo cíclico y se agrupan en básicos y no básicos. Sin embargo al hidrogenarse, los compuestos no básicos adquieren carácter básico. Así los catalizadores comunes de naturaleza ácida como los de craqueo e isomerización, son fuertemente envenenados por compuestos nitrogenados de las fracciones de crudo, dada la naturaleza irreversible de la adsorción de algunos de estos compuestos (Kellet, 1986).

Los catalizadores generalmente utilizados para tratar cargas de alto contenido de nitrógeno son aquellos del tipo NiMo/Al₂O₃. En este caso el níquel se usa como promotor, ya que presenta un mayor poder hidrogenante que el cobalto. Se puede utilizar un catalizador híbrido entre las modalidades de NiMo y CoMo, cuando se requiere también de un alto nivel de remoción de azufre (Satterfield, 1970).

La mayoría de los catalizadores de HDN contienen cantidades significativas de fósforo; ya que este elemento: inhibe la formación de espinetas de Ni, las cuales son acumulaciones de dicho metal sobre la superficie del catalizador. La formación de espinetas de níquel se traduce en pérdida de actividad del metal; incrementa la dispersión de metales contaminantes; disminuye la deposición de coque, promueve la reacción de HDN y aumenta la acidez superficial.

Para la reacción de HDN, al igual que en la de HDS, existe una concentración óptima de partícula de catalizador en el lecho dentro del reactor. Generalmente, la relación óptima promotor sobre metales está alrededor de 0,4.

4.4.1) Propiedades Químicas del Catalizador.

La propiedad química más importante es la formulación química del catalizador, es decir el tipo y concentración de la fase activa. Existen propiedades fisicoquímicas que también son importantes como: la dispersión metálica superficial, estado de oxidación de la fase activa, coordinación de los metales, etc.

4.4.2) Propiedades Físicas.

A continuación se describen brevemente algunas de las propiedades físicas más importantes para la selección de un catalizador.

- 1) Área superficial: representa la superficie que el catalizador exhibe a los reactivos, tanto externa como interna correspondiente a los poros. Se determina mediante técnicas de adsorción física de gas (N_2 o Ar) sobre el sólido y se expresa en $m^2 g^{-1}$.
- 2) Contenido de humedad: se describe como la cantidad de agua contenida en el catalizador y que no forma parte de su composición química. Esta determinación se realiza típicamente por medio de análisis termogravimétrico.
- 3) Distribución de poros: relaciona directamente el volumen de poros asociado a un diámetro o radio de poros específicos. Los requerimientos para la determinación de tipo de poros, varían de acuerdo a su clasificación. Los macroporos ($> 400 \text{ \AA}$) son determinados a partir de la penetración de mercurio a presiones incrementales. Los microporos ($< 40 \text{ \AA}$), se determinan a partir de las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno, mientras que no existe una técnica definida para la medición de los mesoporos.
- 4) Volumen real: volumen interno total del catalizador medido por picnometría de helio. Se expresa en unidades de volumen.

- 5) Volumen aparente o externo: es aquel que es medido por intrusión en mercurio a presión ambiente. Éste no penetra los poros.
- 6) Volumen de poros: volumen hueco contenido por las partículas de catalizador. Diferencia entre el volumen real y el aparente.
- 7) Volumen del lecho: todo el volumen ocupado por una masa m de catalizador.
- 8) Densidad real: cociente entre la masa de catalizador entre el volumen real que este ocupa.
- 9) Densidad aparente: relación entre la masa m del catalizador y su volumen aparente.
- 10) Densidades de lecho libre y de lecho compacto: las densidades de lecho libre (BAD) y de lecho compacto (BCD), permiten predecir cuanta masa de catalizador se necesitará para el llenado de un reactor determinado.

4.4.3) Propiedades Mecánicas.

Dentro de las propiedades físicas, existe una serie de propiedades que por influir directamente sobre la resistencia del catalizador a la manipulación, son más bien llamadas propiedades mecánicas:

- 1) Resistencia de pastilla: la presión a la cual una pastilla de catalizador se rompe, cuando se le somete a la aplicación de una fuerza en su sección transversal. Rango recomendado: 3 - 6 Kgf past.

- 2) Resistencia del lecho: se define la resistencia que tiene el catalizador a soportar fuerzas, producidas bien sea por su propio peso o por el peso de la alimentación entrante al reactor. Rango recomendado: 10 –15 Kgf cm⁻².
- 3) Pérdidas por abrasión: es mediada como el porcentaje de finos producidos por la abrasión. Rango recomendado: 0,1 – 0,5 % p finos.

4.4.4) Catalizadores para promover reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación en forma simultánea.

En estas dos reacciones, al ser utilizado un reactor de lecho fijo, el catalizador debe presentar una forma, tamaño y propiedades mecánicas adecuadas. La forma típicamente utilizada es de extrudados que pueden ser en forma de trébol de tres o cuatro lóbulos, de 1,5 a 3mm de diámetro y de 4 a 5 mm de longitud. Estas formas permiten mejorar la distribución de los metales depositados durante el hidrotratamiento. En el caso particular de condiciones de alta severidad, donde se requieren catalizadores de mucha dureza, se recomienda el uso de catalizadores cuya forma tienda a ser esférica (Katzner, 1979).

El efecto de la distribución de los poros y el área superficial sobre la actividad catalítica no parece ser tan significativo en el caso de HDN como ha sido observado para HDS, en cuyo caso se ha encontrado una fuerte dependencia con el área superficial (Katzner, 1979).

Tanto la sílice como la sílicealúmina se emplean cuando se requiere de una característica adicional en el soporte, puede ser dureza o una mayor acidez. Con respecto a ésta última se deben considerar dos aspectos fundamentales:

- ♦ Una acidez muy fuerte podría llegar a facilitar la ruptura del enlace C-N, sin mucho consumo de hidrógeno, pero así mismo aumentaría la ruptura del enlace C-C y la formación de precursores de coque, favoreciendo la desactivación.
- ♦ Una amplia distribución de fuerza ácida favorece la adsorción de compuestos de distinta basicidad. De lo contrario, se presentará selectividad por adsorción competitiva, lo que provoca que las reacciones de HDN inhibirá competitivamente las de HDS.

A medida que aumenta el contenido de los metales en su forma activa (Co-Mo-S ó Ni-Mo-S) en la superficie de catalizador, se estará favoreciendo la formación de la llamada fase activa. El aumento de alguno de estos compuestos unilateralmente, cambiará la funcionalidad catalítica. Por ejemplo, un aumento en la cantidad superficial de Ni inclinará la actividad hacia la HDN, así como un aumento de Mo se inclinará hacia la HDS. Sin embargo y en vista de que la actividad catalítica también está determinada por la reactividad de la carga, la necesidad de un ensayo catalítico es indiscutible.

Para la escogencia de un catalizador apropiado para el hidrotratamiento de una fracción específica, debe considerarse fundamentalmente su actividad y estabilidad catalítica, su costo (\$/Lb), sus propiedades físicas y mecánicas (densidades y resistencia del lecho) y finalmente el escenario donde dicho catalizador va a ser utilizado. Con relación al último punto cabría considerar dos situaciones:

- 1) Una operación poco de flexible, cuyo objetivo sea obtener un producto con un determinado contenido de azufre, sin darle importancia al resto de sus propiedades.
- 2) Una operación con mayor flexibilidad, cuyos objetivos pudieran ajustarse según las exigencias del mercado: desulfuración, preparación de cargas a craqueo catalítico, hidroconversión a destilados, etc.

- a) **Costo de catalizador:** se estima según la siguiente ecuación:

$$CC = \frac{(CIF \cdot D \cdot V) + Ccd}{F \cdot (t + tp)} \quad \text{Ec (4.4.1)}$$

- b) **Calidad de productos:** se debe considerar el efecto del producto hidrotratado como alimentación a otras unidades, como es el caso del FCC. Se debe tomar en cuenta la calidad y el rendimiento en productos deseados de esas unidades. Este parámetro es muy importante en el presente estudio.
- c) **Actividad del Catalizador:** ésta puede ser representada de dos maneras, como la velocidad espacial requerida para obtener la especificación deseada del producto o la temperatura requerida para cumplir con el mismo objetivo. Mayormente los estudios de la actividad de un catalizador por tiempo de operación se realizan en plantas pilotos, en donde se obtienen múltiples parámetros como el nitrógeno total, azufre discriminado, utilizando distintos catalizadores para una misma carga.
- d) **Consumo de Combustible:** al utilizar catalizadores de una gran actividad, se disminuyen los consumos de energía dentro de la planta, ya que las temperaturas de operación necesarias para cumplir con los requerimientos de calidad serán menores. Entonces se hará menor la alimentación de combustible a los hornos de calentamiento.
- e) **Propiedades mecánicas:** son de gran importancia ya que a partir de ellas se mide la tendencia del catalizador a fracturarse. Al fraccionarse las partículas, crean un aumento de la caída de presión en el reactor, lo que puede conducir a un cambio del catalizador antes de su desactivación.

La resistencia de lecho puede considerarse como la capacidad de un lecho de partículas a soportar esfuerzos mecánicos a que puede ser sometido por efecto de la

presión en un reactor; mientras que, la resistencia de partícula, está asociada al efecto que ejerce la presión sobre la partícula de catalizador en sí.

- f) **Vida del Catalizador:** se debe realizar una estimación de la duración del ciclo de operación de cada muestra de catalizador, a partir de datos generados en planta piloto. Es necesario considerar el tipo de alimentación, la especificación del producto y la temperatura final del ciclo, además de las otras variables de operación.

Fuente: HDT/HDS Shell Guide (1988).

4.4.5) Activación del Catalizador.

Storck (1993) reporta lo siguiente: “El componente activo de los catalizadores de hidrotratamiento es el cobalto, el níquel y el molibdeno en su estado sulfurado. Sin embargo, debido al hecho de la fabricación y a que los sulfuros presentan tendencia a la combustión espontánea en condiciones atmosféricas, éstos son vendidos bajo su forma oxidada. Por lo tanto es necesario realizar una serie de operaciones que tengan por objeto acelerar la transformación de óxidos en sulfuros, que son la forma catalítica estable, evitando perder la actividad potencial del catalizador durante esa operación”. En conjunto estos procedimientos son muy importantes porque determinan la actividad futura del catalizador dentro del reactor.

Dentro del procedimiento de activación se pueden distinguir básicamente tres etapas:

- i. **Secado:** dada la naturaleza higroscópica de la alúmina, ésta absorbe gran cantidad de humedad, la cual debe ser retirada antes de comenzar la operación. Este procedimiento se debe hacer con mucha cautela ya que de aplicar una evaporación brusca, el catalizador podría fraccionarse. Se recomienda un gas seco (aire, nitrógeno, hidrógeno) con un control estricto de temperatura.

- ii. **Mojado:** tiene como objeto prevenir una mala distribución en el lecho por presencia de áreas secas. Se utiliza el corte de crudo que se va luego a tratar.
- iii. **Presulfuración:** el procedimiento de sulfuración de los catalizadores de hidrotratamiento consiste esencialmente en: Primero, poner en contacto al catalizador con H_2S u otro agente sulfurante a una temperatura ubicada entre 200-250° C hasta que la presión parcial del H_2S en el efluente sea menor de 0,03 bar. Luego, incrementar la temperatura del lecho gradualmente hasta los 300°C, manteniendo la presión parcial del H_2S constante en el efluente.

Durante la presulfuración compiten las reacciones de reducción y sulfuración de los metales promotores. La ocurrencia de una u otra reacción depende principalmente de la temperatura de operación y de la atmósfera existente.

Las especies que se buscan formar durante la presulfuración son Ni_3S_2 , MoS_2 , y Co_9S_8 ; ya que, éstas son las que presentan mayor actividad para las reacciones de HDS y HDN.

Aunque se ha comprobado que el grado de sulfuración aumenta con la temperatura, es recomendable llevar a cabo el procedimiento a bajas temperaturas para minimizar la coquificación.

Debido a la alta exotermicidad de todas las reacciones involucradas, se da la posibilidad de puedan ocurrir aumentos de temperatura en el lecho catalítico, lo cual debe ser controlado para proteger al mismo.

Los agentes presulfurantes son compuestos orgánicos que liberan H_2S a bajas temperaturas. Es conveniente dosificar convenientemente con el agente presulfurante, de manera que se pueda controlar el efecto exotérmico de la reacción.

Algunos de los agentes presulfurantes más utilizados son:

- Etil Mercaptano (EM).
- Sulfuro de Hidrógeno (H_2S).
- Normal Butil Mercaptano (n-BM).
- Disulfuro de Carbono (CS_2).
- Dimetil Sulfuro (DMS).
- Dimetil Disulfuro (DMDS).
- Dietil Sulfuro (DES).

Una fracción de gasóleo incluyendo a la que se necesita, puede utilizarse como agente presulfurante si reúne ciertas condiciones. Se necesita de una fracción de hidrocarburo con una cantidad considerable de azufre (mas de 1,5%), con muy poca cantidad de inhibidores, principalmente compuestos poliaromáticos.

4.5.- Cinética del proceso de Hidrotratamiento.

Los estudios cinéticos del proceso de HDT tienen doble interés; primero, ellos proveen información acerca de los mecanismos de reacción y segundo y muy importante ayudan a resolver problemas de ingeniería, como por ejemplo, la determinación del tamaño óptimo de un reactor [HDT/HDS Process Guide, 1988]. Debido a la complejidad del sistema de reacción solo una parte de éste es normalmente considerada en el modelaje (Nguyen et al, 2003).

La mayoría de las reacciones químicas son consideradas como catalíticas. Ellas son aceleradas drásticamente por los catalizadores, sea de manera homogénea o de manera heterogénea (Somorjai, 1995). Para el estudio de la catálisis heterogénea, se han propuesto dos principales mecanismos, el mecanismo de Langmuir-

Hinshelwood y el de Eley-Rideal (Van Parijs et al, 1986). En el mecanismo propuesto por Langmuir y Hinshelwood, las dos especies reaccionantes son quimiosorbidas (adsorción química) en la superficie del catalizador antes de que la reacción tome lugar, mientras que en el mecanismo de Eley-Rideal, una especie reacciona directamente desde la fase gas con las especies quimiosorbidas (Hu et al, 2002).

4.5.1) Cinética de Hidrodesulfurización.

Las hidrodesulfurización de compuestos organosulfurados es de carácter exotérmico y esencialmente irreversible bajo las condiciones de operación empleadas industrialmente (Girgis, Gates, 1991). Las constantes de equilibrio de estas reacciones decrecen con un incremento de la temperatura consistentemente con la exotermicidad de HDS, pero valores mucho menores que 1 sólo se dan a temperaturas muy superiores a las requeridas o utilizadas en la práctica (Girgis, Gates, 1991). De lo dicho anteriormente se desprende que, en un muy amplio rango de temperaturas (altas presiones), se pueden considerar las reacciones de HDS como irreversibles.

La remoción del azufre ocurre con o sin hidrogenación del anillo heterocíclico. Los mecanismos que involucran una primera hidrogenación del anillo pueden ser afectados por la termodinámica, ya que la hidrogenación de los anillos que contienen los átomos de azufre está limitada (con respecto al equilibrio) a las temperaturas prácticas del proceso de HDS.

Chowdhury et al (2002) reporta que aunque muchos estudios se basan en determinar la cinética y en los mecanismos de desulfuración de compuestos modelos como DBT, 4,6 DMDBT, estos no pueden ser utilizados para predecir el proceso completo de desulfuración de combustibles, ya que en ellos no se consideran muchos factores como la inhibición producida por productos de otras reacciones que ocurren en el sistema de forma simultánea, como por ejemplo el NH_3 producido en HDN.

Diversos autores, entre ellos Chowdhury et al (2002), Korsten et al (1996) y Rodríguez, Ancheyta (2003), adoptan la forma de la ecuación cinética propuesta en el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para sus investigaciones en HDS. Dicha ecuación tiene la siguiente forma:

$$r_{HDS} = k_{HDS} \frac{(C_S^S)(C_{H_2}^S)^{0,45}}{(1 + k_{H_2}^S C_{H_2S}^S)^2} \quad (4.5.1)$$

Una vez que se adopta esta ecuación para el estudio cinético de HDS, cada autor toma diferentes consideraciones de acuerdo a los objetivos planteados. Estas consideraciones se basan principalmente en las dimensiones del reactor a utilizar y las condiciones de operación del proceso.

Las velocidades con las que se llevan a cabo estas reacciones químicas disminuyen al aumentar el tamaño y complejidad de las moléculas organosulfuradas presentes en las fracciones de hidrocarburo Korsten et al (1996). Para la utilización de este modelo se debe considerar que el factor de eficiencia de mojado del catalizador es constante a lo largo del reactor Chowdhury et al (2002).

Parámetros de reacción de HDS.-

Farag et al (2000) y Kabe et al (1993) estudiaron el proceso de HDS de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT y publicaron parámetros cinéticos para las expresiones de

velocidad de HDS de dichos compuestos. Estos parámetros son la E_a y A_o que se muestran en las tablas 4.4 y 4.5.

Tabla 4.4.- Parámetros de la ecuación de Arrhenius para la reacción de HDS vía hidrogenólisis.

Compuestos	E_a (kcal/mol)	K_o ($m^6 / (kmol.kcat.s)^*$)
BT	22,40	4,80E+09
DBT	31,71	1,17E+13
4-MDBT	33,12	1,33E+14
4,6-DMDBT	45,92	2,20E+17

Tabla 4.5.- Parámetros de la ecuación de Arrhenius para la reacción de HDS vía hidrogenación.

Compuestos	E_a (kcal/mol)	K_o ($m^6 / (kmol.kcat.s)^{**}$)
DBT	26,12	1,70E+10
4-MDBT	24,84	3,04E+15
4,6-DMDBT	12,62	5,79E+07

* unidades de K_o reportadas Farag et al (2000).

** unidades de K_o reportadas Kabe et al (1997).

Rendimiento en HDS a escala industrial.-

Para los reactores adiabáticos de las unidades de HDT a escala industrial, se han propuesto modelos cinéticos como el que se muestra a continuación. El desarrollo de estos modelos se fundamenta en las siguientes suposiciones:

- Balances de masa efectuados en reactores de lecho fijo, sobre la base de un régimen de flujo tipo pistón.
- Reacciones químicas cuyo comportamiento cinético se describe “globalmente” mediante un orden de reacción “N”.

Bajo estas suposiciones y considerando empíricamente el efecto de la presión parcial de hidrógeno y la relación del flujo de gas con el flujo de la carga líquida, el modelo cinético en hidrodesulfuración adquiere normalmente la siguiente forma:

$$\frac{1}{Sp} - \frac{1}{Sc} = \frac{K \exp\left(-\frac{E}{EIT}\right) PH_2^a \left(\frac{GT}{C}\right)^b}{LHSV} \quad (4.5.2)$$

La experiencia basada en resultados de pruebas de planta piloto indican que los parámetros E, a y b, son independientes de los distintos parámetros, como el tipo de carga y el catalizador utilizado. El factor pre-exponencial depende en gran medida del tipo de carga de alimentación y de la actividad catalítica en HDS [FCC Pretreat Workshop, 1988].

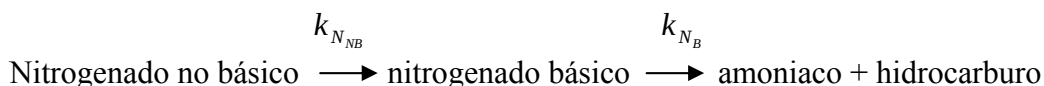
4. 5. 2) Cinética de Hidrodesnitrogenación.

Existen dos clases principales de compuestos nitrogenados formados por anillos heterocíclicos a considerar en la cinética de la hidrogenitrogenación, los básicos y los no-básicos. Los compuestos no heterocíclicos (cadenas alquílicas) no

son considerados, dado que ellos reaccionan de una manera mucho más fácil y rápida con el hidrógeno para producir hidrocarburos y amoníaco (Girgis, Gates, 1991).

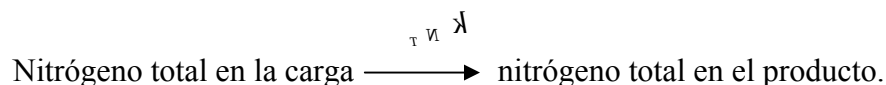
Mann et al (1987) encontró que el catalizador Ni-Mo/Al₂O₃ era mejor para remover el nitrógeno, aunque su desempeño era pobre para HDS. Éste reportó que las reacciones de HDN sobre dicho catalizador siguen una cinética de pseudo primer orden. Así mismo, Diaz-Real et al (1993) ajustó satisfactoriamente data disponible de un proceso de HDN por medio de un modelo de pseudo primer orden (Girgis, Gates, 1991).

Los estudios con compuestos modelos aunque aclaran aspectos fundamentales del proceso HDN, no pueden proveer información acerca de la situación bajo condiciones de proceso con VGO donde reaccionan compuestos nitrogenados básicos y no-básicos simultáneamente. En adición a esto, la situación se hace más compleja por el hecho de que además de los nitrogenados básicos presentes originalmente en la carga, durante el proceso se generan otros a partir de compuestos no-básicos por medio de hidrogenación (Bej et al, 2001). De acuerdo a lo antes expuesto se tiene que la reacción se da de la siguiente manera:



Donde $k_{N_{NB}}$ y k_{N_B} son las constantes cinéticas aparentes para cada reacción.

Además del esquema de reacciones consecutivas presentado, un esquema de reacción simplificado que considera al nitrógeno total alimentado en la carga es generalmente propuesto para la HDN de VGO de la siguiente forma:



Donde k_{NT} es la constante cinética aparente para dicha reacción.

La conversión de compuestos nitrogenados no básicos a básicos, así como la remoción de nitrógeno total presente en gasóleos pesados puede ser descrita por un simple modelo de *ley de la potencia*, cuya expresión cinética es la siguiente:

$$-r_a = \left[ko \left(\frac{T}{To} \right)^n \exp \left\{ \left(\frac{-Ea}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{To} \right) \right\} \right] (C_A)^n (C_B)^n \quad \text{Ec (4.5.3)}$$

Bej et al (2001) propuso la siguiente ecuación derivado de aplicar la ley de la potencia a un mecanismo de pseudoprimer orden:

$$k = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{N_p^{n-1}} - \frac{1}{N_c^{n-1}} \right] LHSV \quad \text{Ec (4.5.4)}$$

El valor del orden de reacción, n, depende del rango de ebullición de la fracción de petróleo así como de los tipos de compuestos nitrogenados presentes Bej et al (2001).

Para la cinética de primer orden mostrada en la ecuación 3.5.3 Bej et al (2001) halló los siguientes resultados para distintos ordenes de reacción:

Tabla 4.6.-Ordenes de reacción de HDN obtenidos por Bej et al (2001)

HDN de	Valores de R^2		
	$n=1,0$	$n=1,5$	$n=2$
Nitrógeno total	0,934	0,995	0,979
Nitrógeno No-básico	0,904	0,989	0,972.

Para distintas temperaturas se obtienen valores de las constantes k_{NB} y k_{NT} por medio de la ecuación 4.5.4 para la hallar k_{NB} se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{-dN_{NB}}{dt} = r_{HDN_B} = k_{NB} (C_{NB})^n - k_{NB} (C_{NB})^n \quad \text{Ec (4.5.5)}$$

Parámetros cinéticos de HDN.-

Yang, Satterfield (1984) y Koltai et al (2001) determinaron los parámetros cinéticos para la desnitrogenación de varios compuestos de nitrógeno. Estos valores se muestran a continuación:

Tabla 4.7.- Parámetros de Arrhenius para la reacción de HDN.

Reactivo	Producto	Ea (Kcal/mol)	ko* (m ⁶ /(kmol.kcat.s))
Quinolina	1,2,3,4-THQ	08,82	6,46E+02
1,2,3,4-THQ	Quinolina	27,68	3,88E+08**
Quinolina	5,6,7,8-THQ	19,19	9,95E+03
5,6,7,8-THQ	Quinolina	54,04	1,17E+16**
1,2,3,4-THQ	DHQ	13,83	3,87E+03**
DHQ	1,2,3,4-THQ	57,51	7,44E+19
5,6,7,8,-THQ	DHQ	06,66	5,94E+00
DHQ	5,6,7,8-THQ	44,50	3,04E+14**
DHQ	n-PCH	38,65	1,62E+12**
Carbazol	HHC	19,19	5,49E+05**
HHC	Carbazol	54,04	2,07E+16
HHC	n-HB	41,12	5,14E+11

*Dimensiones reportadas por Koltai et al (2001).

**Dimensiones de Ao (m³/(kcat.s))

El desarrollo de los modelos cinéticos utilizados para predecir la remoción de nitrógeno a escala industrial se fundamenta en las mismas suposiciones utilizadas para HDS. La predicción del nivel de nitrógeno en el producto cobra gran interés para el VGO, dado que éste se valoriza como alimentación para el proceso de FCC, y los compuestos nitrogenados básicos afectan la acción del catalizador de dicha unidad.

Bej et al (2001) reporta energías de activación de 80 y 74 kJ/mol para no básicos a básicos respectivamente. Kwak et al reporta que una E_a de 94 kJ/mol y $n=1,7$. Yang, Satterfield (1984) reportan E_a entre 76 y 98 kJ/mol para fracciones de hidrocarburo de distinta procedencia.

Se ha encontrado que la remoción de nitrógeno en destilados de vacío durante el hidrotratamiento a escala industrial sigue una cinética de segundo [FCC Pretreat Workshop, 2003]. El modelo cinético de HDN sigue generalmente la siguiente forma:

$$\frac{1}{N_p} - \frac{1}{N_c} = \frac{K \exp(-E / EIT) PH_2^a (GT / C)^b}{LHSV} \quad Ec \quad (4.5.6)$$

La experiencia basada en resultados de pruebas de planta piloto indica que los parámetros E , a y b , son independientes de los distintos parámetros, como el tipo de carga y el catalizador utilizado. El factor pre-exponencial depende en gran medida del tipo de carga de alimentación y de la actividad catalítica en HDN [HDT/HDS Process Guide, 1988].

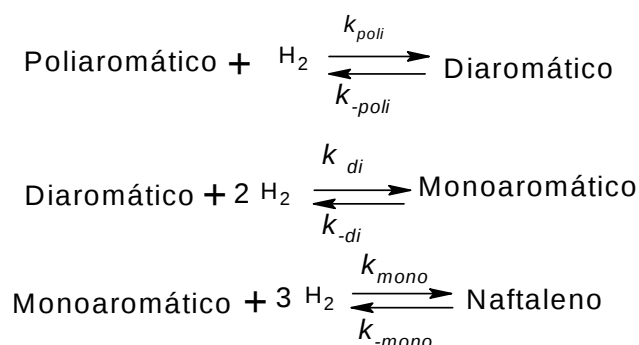
4.5.3) Cinética de saturación de aromáticos.

Las reacciones de hidrogenación de hidrocarburos aromáticos son reversibles, con conversiones de equilibrio de hidrocarburos siempre menores al 100% bajo las condiciones normales de operación. Como todas las reacciones involucradas en HDT

son también exotérmicas y la extensión de la reacción en el equilibrio decrece al incrementar la temperatura (Girgis, Gates, 1991).

Se han realizado múltiples estudios acerca de la determinación de mecanismos cinéticos de las reacciones de hidrogenación de compuestos aromáticos modelos, los cuales aunque describen de cierta manera lo que ocurre dentro del proceso no pueden describirlo por completo (Chowdhury et al, 2002).

Aunque algunos trabajos pioneros han reportado evaluaciones de la cinética y los mecanismos de reacción de mezclas complejas y polinucleares de compuestos aromáticos, Chowdhury et al (2002) es el primero en proponer un modelo generalizado para un reactor en el que se trate simultáneamente la hidrogenación de aromáticos y las reacciones de HDS. Dicho autor ajustó datos cinéticos para mono, di y poliaromáticos de acuerdo no a la cantidad de anillos presentes en cada compuesto si no al grado de hidrogenación, es decir si se coparon con hidrógeno más de dos anillos, esa reacción se tomará en cuenta en la cinética de los poliaromáticos. En forma generalizada representan las reacciones de la siguiente manera:



Las ecuaciones que se muestran a continuación, representan las velocidades de reacción que fueron utilizadas en dicho estudio para describir la HDA:

$$r_{poli} = -k_{poli} C_{poli} P_{H_2}^{n_3} + k_{-poli} C_{di} \quad (4.5.7)$$

$$r_{di} = -k_{di} C_{di} P_{H_2}^{n2} + k_{-di} C_{mono} \quad (4.5.8)$$

$$r_{mono} = -k_{mono} C_{mono} P_{H_2}^{n1} + k_{-mono} C_{naft} \quad (4.5.9)$$

Por otro lado Rodríguez, Ancheyta (2003) utilizan la cinética propuesta por Yui y Sanford, para estudiar la conversión global de los compuestos aromáticos:

$$r_{HDA} = k_f p_{H_2} C_A - k_r (1 - C_A) \quad (4.5.9)$$

La hidrogenación de aromáticos a escala industrial es una reacción química que generalmente presenta dificultades para ser modelada matemáticamente. La dificultad radica en que ocurren dos reacciones en forma simultánea; es decir una cinética reversible entre la reacción de hidrogenación de aromáticos y la inversa de deshidrogenación.

Badra y colaboradores (1988) reportan un modelo sencillo que viene dado por las siguientes ecuaciones:

$$ARe = \frac{kr}{(kr + (kf \times PH_2^{0,6}))} \quad (4.5.10)$$

$$ARp = ARe + (ARc - ARe) \times \exp\left(-\frac{kr + kf \times PH_2^{0,6}}{LHSV^{0,3}}\right) \quad (4.5.11)$$

Las constantes cinéticas se calculan mediante:

$$kr = kro \times \exp\left(-\frac{Er}{R \times EIT}\right) \quad (4.5.12)$$

$$kf = kfo \times \exp\left(-\frac{Ef}{R \times EIT}\right) \quad (4.5.13)$$

Los parámetros cinéticos incluidos en el anterior modelo dependen del tipo de carga, Badra et al (1988) reporta valores para distintas cargas.

4.6.- Tipos de Reactores y Fluidodinámica.

En los procesos de hidrotratamiento se utilizan reactores trifásicos, es decir, reactores en los cuales una fase gaseosa y una fase líquida se ponen en contacto con una fase sólida constituida por el catalizador. El análisis y diseño de estos reactores se complica debido a varios factores, tales como la transferencia de masa, la difusión interpartícula, el mezclado axial y el mojado parcial de las partículas de catalizador (Satterfield, 1970). La comprensión de los aspectos básicos de los sistemas trifásicos y el desarrollo de procesos racionales de diseño, ha sido ampliamente estudiado desde mediados del siglo XX. Dudokovic et al (1976) realizó un extenso compendio de las distintas modalidades de reactores utilizadas para diversos procesos catalíticos. A continuación se describirán los distintos tipos de reactores trifásicos empleados, y se analizarán algunos aspectos fluidodinámicos asociados a los reactores usados en las unidades HDT/HDS:

4.6.1) desplazan a través de un lecho fijo de partículas. Existen tres modalidades:

- Flujo cocorriente conocidos como “trickle-bed” o de escurrimiento.
- Flujo descendente de líquido y ascendente del gas.
- Flujo cocorriente llamado “Empacados de burbujeo”, ambas fases ascendentes.

Los reactores “trickle-bed” son los más utilizados en HDT. En estos, el líquido constituye la fase dispersa y fluye hacia abajo en forma de película sobre la superficie del catalizador, mientras que el gas es la fase continua. Ésta configuración es preferible, ya que, permite el tratamiento de flujos mayores en la unidad. Existen marcadas diferencias entre los reactores de escurrimiento y los de burbujeo, entre estas tenemos:

- En los reactores trickle-bed que operan con bajos flujos de líquido parte del lecho catalítico podría no estar mojado, lo que puede ocasionar puntos calientes, incrementos incontrolados de temperatura y baja utilización del catalizador. En los de burbujeo la distribución de líquido es mejor por lo que el catalizador permanece mojado, aumentando así la efectividad cuando el reactante límite está en la fase líquida.
- La caída de presión es menor en los reactores de flujo descendente, ya que no la fase gas no debe vencer una columna de líquido para fluir dentro del lecho, lo cual reduce los costes de bombeo y la variación de la presión parcial de hidrógeno por longitud de reactor.
- La presencia de líquido en los reactores de burbujeo, ayuda a prevenir la deposición de coque sobre el catalizador.
- La transferencia de calor es más eficiente en los reactores de burbujeo debido a la mayor presencia de líquido y retromezclado axial.

En su estudio Satterfield (1975), señala que Takematsu y Parsons estudiaron la desulfuración de un gasóleo en un reactor de lecho fijo a escala piloto en flujo ascendente y flujo descendente, encontrando una mayor desulfuración en estos

últimos. En este modo de operación los componentes de bajo punto de ebullición que generalmente son los más reactivos, pasan a la fase vapor y recorren el lecho más rápido que los elementos más pesados que lo atraviesan lentamente, maximizándose así el tiempo de residencia de las fracciones más pesadas.

4.6.2) Reactores de lecho móvil:

En este tipo de reactor el catalizador se encuentra en suspensión. Dependiendo del mecanismo por el cual el catalizador se mantiene en movimiento, se clasifican en:

- a) Reactores “slurry” agitados mecánicamente.
- b) Reactores “slurry” de burbujeo. Las pequeñas partículas se mantienen suspendidas debido a la agitación inducida por el gas.
- c) Reactores de lecho fluidizado, el catalizador se mantiene suspendido por el gas y el líquido en flujo ascendente.

Los reactores “slurry” tienen la ventaja de mayor eficiencia en la transferencia de calor y masa, y una distribución uniforme de catalizador, aunque en ellos se observa un desgaste considerable de catalizador y altos requerimientos energéticos.

Dentro del sistema de los reactores trifásicos, deben ocurrir una serie de pasos antes de que las especies se conviertan en los productos deseados. Se debe dar en primer lugar, transferencia de masa de la fase gas al líquido, del seno del líquido al catalizador, y difusión en los poros de catalizador, donde ocurren las reacciones químicas. Los procesos de transferencia de masa son generalmente más rápidos en los reactores tipo “slurry” dado que las partículas son más pequeñas lo que hace más eficiente al catalizador, pero la cantidad de catalizador por unidad de volumen que se puede usar en estos reactores es mucho menor, haciendo menos eficiente al reactor. De lo último se desprende que, la velocidad de reacción por unidad de volumen del reactor es menor en reactores tipo “slurry”, mientras que la velocidad por unidad de

peso de catalizador es mayor, comparándolo a un reactor de lecho fijo tipo “trickle bed” (Herskowitz, 1985).

Adicionalmente a la transferencia de masa, la velocidad de reacción también depende de los patrones de mezcla de las fases líquida y gaseosa. En este sentido, los reactores de lecho fijo se aproximan al comportamiento de flujo pistón, y los de lecho móvil presentan retromezclado de la fase líquida, lo que desfavorece la velocidad con que se de la reacción.

Por lo anteriormente mencionado se concluye que si se desea una alta conversión de la fase líquida, los reactores de lecho fijo son preferibles a los de lecho móvil.

4.6.3) Fluidodinámica de reactores de lecho fijo con flujo cocorriente descendente:

Como ya se mencionó anteriormente los reactores de flujo cocorriente descendente de gas y líquido son los más utilizados en los procesos de Hidrotratamiento. El diseño de estos reactores necesita del conocimiento de la hidrodinámica del flujo, así como también de los parámetros interfaciales de transferencia de masa gas-sólido-líquido (Goto, Smith, 1975). La práctica común de diseño se basa en la utilización de correlaciones empíricas para los parámetros mencionados y una cantidad importante de estudios de escalamiento (Shah, 1999). El estudio de escalamiento es esencial por las siguientes razones:

1. El desarrollo de las correlaciones ha mostrado dependencia de un gran número de factores como la cinética, el tamaño y la forma del catalizador, la tensión superficial, la mojabilidad, flujos de gas y líquido, que parecen tener un efecto considerable sobre la operación de los reactores.

2. Aunque las correlaciones se basen en catalizadores y fluidos similares a los del reactor comercial, y éstas cubran todo el intervalo de condiciones de operación del mismo, existe el problema de la manera en que el catalizador sea empacado y como se configuren los distribuidores de gas y líquido, hace que los patrones de flujo en un reactor comercial puedan ser muy diferentes a los de planta piloto, de donde se extraen las correlaciones (Shah, 1999).

3. Muchos aspectos básicos de los reactores “trickle-bed” aún no se comprenden del todo, lo que hace difícil su diseño.

▪ **Regímenes de flujo descendente cocorriente:** para caracterizar un sistema de reacción, se hace necesario conocer el régimen fluidodinámico presente, ya que éste junto con otros parámetros como la caída de presión, la distribución del líquido, y la transferencia de masa y calor son fundamentales para el diseño y escalamiento de estos reactores.

En este tipo de reactores se observan distintos regímenes de flujo al variar las velocidades de líquido y gas, y las condiciones de proceso. Korsten y colaboradores (1996) los clasifican en:

a) Flujo continuo de gas o “trickel-flow”: A flujos de gas y líquido suficientemente bajos, el líquido se escurre sobre el lecho de catalizador en película laminar o en formas de gotas o “ríos”, y el gas fluye a través de los espacios vacíos.

b) Flujo ondulante o “rippled flow”: éste régimen es una etapa de transición, que se crea al aumentar gradualmente el flujo de gas continuo a régimen pulsante. En él el líquido se mueve en forma turbulenta con formación de numerosas ondulaciones pequeñas.

c) Flujo pulsante: ocurre a flujos relativamente altos de ambas fases cuando el líquido retenido por fuerzas capilares entre las partículas es expulsado periódicamente al excederse la caída de presión en estos sitios.

d) Flujo “spray”: ocurre cuando el flujo de gas es alto y el de líquido bajo. El gas constituye la fase continua que acarrea al líquido en forma de pequeñas gotas.

e) Burbujas dispersas: cuando el flujo de líquido es muy alto en comparación al de gas el lecho se llena de líquido y el gas pasa en forma de burbujas, si se aumenta aún más el flujo de gas entonces la burbujas se vuelven de tamaño irregular.

Un punto muy importante que debe ser considerado, es el de la distribución de la fase líquida en el lecho de catalizador. Diversos aspectos como la forma en que se empacó el catalizador, el diseño de los distribuidores o reacciones altamente exotérmicas pueden ser causantes de una mala distribución de líquido, lo cual puede llegar a tener un efecto considerablemente negativo sobre el comportamiento del reactor. La canalización y las zonas o puntos calientes dentro del reactor, deben ser evitados, por lo que se debe ser cuidadoso con el diseño del distribuidor de entrada, en la forma en que están orientadas las partículas en el lecho, y con la vaporización del líquido a lo largo del lecho (Ng et al, 1989).

Charpentier, Favier (1975) estudiaron los sistemas espumantes en el proceso de HDS. Ellos notaron que en presencia de flujo de gas rico en hidrógeno, en el queroseno, en el gasóleo desulfurado y en el no desulfurado, se observa una marcada tendencia a formar sistemas espumantes, mientras que otros compuestos como la gasolina no presentan este fenómeno. Sin embargo no fue posible relacionar esta tendencia con parámetros físico-químicos, es decir, la formación de espuma no es única e inequívocamente dependiente de algunas de las propiedades del fluido como por ejemplo la tensión superficial (Ng et al, 1989). Para aceites espumantes la selección de condiciones de operación se complica debido a las altas caídas de presión producidas por regímenes interactivos a bajos flujos de ambas fases. En los sistemas espumantes aparecen dos nuevos regímenes de flujo que vale la pena nombrar, régimen espumante y espumante-pulsante.

▪ “Holdup de líquido”: se denomina “holdup” de líquido (HL) a la fracción volumétrica de líquido presente en el reactor. Este viene dado por la razón entre el volumen de líquido y el volumen de catalizador. Si se considera el volumen del lecho igual al volumen ocupado por el catalizador cuya fracción sería (HS) + volumen del líquido (HL) + volumen del gas (HG), entonces: $HL+HG+HS=1$ (Satterfield, 1970).

Existe una fuerte relación entre el holdup de líquido y la caída de presión en el reactor. Este parámetro también influencia sobre otros parámetros, como el mojado del catalizador, el espesor de la película de líquido alrededor del catalizador y por tanto, sobre la transferencia de calor desde el catalizador hacia los fluidos.

▪ Caída de presión: además del costo de los reactores, el costo de los compresores de gas en un esquema de HDT puede ser sustancial. Por ello, es importante predecir de la forma más exacta posible la caída de presión a través de los reactores para evitar sobrediseñar o peor aún subdiseñar los compresores asociados a la unidad (Korsten et al, 1996).

Existen numerosas publicaciones que presentan correlaciones para estimar la caída de presión en sistemas trifásicos con flujo cocorriente descendente, para fluidos espumantes y no espumantes en las regiones hidrodinámicas que corresponden a régimen de escurrimiento y régimen pulsante.

▪ Eficiencia de mojado: la eficiencia de mojado es la fracción de la superficie externa de las partículas de catalizador que está cubierta de líquido. Ésta depende de una gran cantidad de variables del sistema como son los fluidos de gas y líquido, el tamaño y la forma de las partículas de catalizador, la porosidad del lecho, la densidad, la tensión superficial y la viscosidad del líquido.

Su importancia reside en que cuando el reactante limitante no es volátil, como en el hidrotratamiento de gasóleos de vacío, la disminución de la eficiencia de mojado reduce la velocidad de reacción, ya que disminuye la transferencia de masa líquido-sólido y la superficie activa del catalizador.

Aunque la determinación experimental directa de la eficiencia de mojado es difícil, la data con que se cuenta hasta el momento indica que este parámetro aumenta al aumentar el flujo de líquido, normalmente varía entre 0,6 y 1.

- Coeficientes de transferencia de masa: indican la velocidad de transporte de los reactantes líquidos y gaseosos a las partículas de catalizador, por lo que gobiernan la efectividad del proceso y del catalizador.

Considerando una partícula de catalizador de un reactor en régimen de escurrimiento, el reactante gaseoso puede llegar por medio de dos rutas: a través de la porción no mojada del catalizador o disolviéndose en el líquido para luego difundirse hacia la superficie de la partícula. Sea volátil o no, parte del líquido pasa al catalizador por medio de la interfase líquido-sólido. Entonces se necesita de los coeficientes de transferencia de masa gas-líquido, líquido-sólido y sólido-gas para realizar un estudio detallado (Goto, Smith, 1975).

Existen numerosas correlaciones para estimar los coeficientes de transferencia de masa promedios del lecho total, estas fueron desarrolladas a partir de datos obtenidos en planta piloto (Shah, 1975).

- Efectividad del catalizador: además de la difusión y la reacción interna, la velocidad de transferencia de masa externa también influye sobre la eficiencia del catalizador. Éste último parámetro debe considerarse dado que bajo ciertas condiciones de operación la transferencia de masa del gas es mayor en la región no mojada, ocasionando un aumento de la efectividad del catalizador a medida que la

eficiencia de mojado disminuye a partir de la unidad, hasta cierto punto donde ambas comienzan a reducirse hasta llegar a cero.

- Modelos para reactores: para poder aplicar todos los hallazgos científicos al diseño y a la operación de las unidades comerciales de HDT, el modelaje del reactor y del proceso se hace imprescindible.

Cuando el reactante limitante se encuentra en la fase gas, se requiere de un modelo heterogéneo donde se haga una marcada distinción entre las fases líquida y gas. De lo contrario se puede utilizar un modelo pseudohomogéneo, en donde los efectos de la transferencia de masa no se toman explícitamente (Herskowitz, 1985).

Para el estudio de los catalizadores y la interpretación de la data cinética involucrada en el proceso de HDT/HDS, los experimentos deben ser llevados a cabo en un reactor a escala planta piloto. Como la longitud de éste es de 10 a 20 veces menor que la del reactor industrial y la relación entre el diámetro del reactor y el diámetro de partícula es mucho menor, es imposible operar ambos reactores a la misma velocidad espacial y al mismo flujo de masa superficial simultáneamente. Normalmente se llevan a cabo a la misma velocidad másica espacial, lo que hace que el flujo de masa superficial sea de 10 a 20 veces menor en planta piloto lo que viene acompañado de una muy baja conversión (Chowdhury et al, 1996).

Henry y Gilbert (1973) tomaron el modelo de flujo-pistón pseudo homogéneo como base para su argumentación, ellos sugirieron que el efecto descrito en el párrafo anterior se debe a un pequeño “holdup” de líquido en el reactor de planta piloto. Mears (1974) basó la baja conversión a un mojado incompleto debido a un flujo de líquido relativamente bajo (Herskowitz, 1985).

Paraskos et al (1975) reportó que en un modelo de flujo-pistón modificado se observa el problema de que el modelaje hecho para representar el holdup de líquido y

para el mojado de catalizador tienen la misma estructura concerniente a la influencia de la velocidad espacial y a la longitud del reactor. Lo que dificulta la distinción entre cual fenómeno causa la baja conversión en planta piloto.

Korsten et al (1996) reporta que dado que la concentración de H_2S (fuerte inhibidor) se incrementa con la longitud del reactor (a medida que se incrementa la desulfuración), el modelo de flujo-pistón pseudo homogéneo no puede arrojar resultados satisfactorios, dado que en él no se consideran los cambios en las concentraciones en la fase gaseosa y la transferencia de masa entre las fases presentes. Por lo que proponen utilizar un modelo de reactor trifásico para estudiar el proceso de HDS de gasóleos pesados. Éste estudio proporciona gran cantidad de correlaciones de diversos parámetros involucrados en los distintos fenómenos de transferencia de masa. Parte de ellas encontradas en el estudio realizado por Goto, Smith (1975).

Chowdhury et al (2002) incluyó en el estudio a las reacciones de hidrogenación de aromáticos para el diesel, estableciendo la cinética de las reacciones estudiadas.

Nguyen et al (2003) y Rodríguez, Ancheyta (2003) han realizado estudios similares en modelaje de reactores trifásicos de lecho fijo para HDT de gasóleos pesados. Ellos han ajustando la cinética apropiada para los reactores tomando en cuenta HDS, HDN y HDA y han simplificado su trabajo haciendo uso de la herramienta de simulación ofrecida por el paquete ASPENPLUSTM.

4.7.- Estimaciones de Calidad de Producto.-

Badra, Pacheco et al (1988) generaron una serie de correlaciones de estimación de calidad de productos para unidades de HDS de algunas de las refinerías

del circuito PDVSA, con la finalidad de que éstas fuesen utilizadas en actividades de planificación de operaciones en dichos complejos.

Para su desarrollo se procesaron datos de operación de las unidades y de plantas piloto pertenecientes a PDVSA-Intevep S.A usando programas de análisis estadístico del sistema de procesamiento “SAS”. Éstas correlaciones se obtuvieron mediante regresiones lineales sencillas de acuerdo a modelos teóricos y/o empíricos de acuerdo al caso y en ellas se incorporaron sólo variables con significación estadística y física.

- **Contenido de Azufre:** esta correlación toma en cuenta el efecto tanto de las variables de operación (parámetros cinéticos) como de la carga.

$$\frac{1}{Sp} - \frac{1}{Sc} = \frac{7,083 \times 10^8 \times k}{LHSV} (PH_2)^{0,41} \times \left(\frac{H_2}{C} \right)^{0,5} \times \text{Exp}(-18581 / EIT) \quad (4.7.1)$$

Donde:

$$EIT = \left(\frac{Tc + (2)Tp}{3} \right) \quad (4.7.2)$$

$$k = 1,252 \times 10^4 \times kcat \times \text{Exp}(A) \quad (4.7.3)$$

$$A = -1,038(API_c) - 6,3 \times 10^{-5}(T50_c)^2 + 2,737 \times 10^{-3}(API_c)(T50_c) \quad (4.7.3b)$$

- **Contenido de Nitrógeno:**

$$\frac{1}{Np} - \frac{1}{Nc} = \frac{0,3639 \times k}{LHSV} (PH_2)^{1,57} \times \left(\frac{H_2}{C} \right)^{0,615} \times \text{Exp}(-10134 / EIT) \quad (4.7.4)$$

$$k = 7,8384 \times kcat \times Exp (C) \quad (4.7.5)$$

$$C = 7,644(Nc)(SGc)(Sc) - 0,06767(Nc)(SGc)^2(T90c) \quad (4.7.5b)$$

- **Gravedad Específica:**

$$SGp = SGc - 1,05 \times \left[0,076 (Sc - Sp) - 3,665 \times 10^{-3} \times Ln \left(\frac{Sc}{Sp} \right) + 0,09375 (Sc - Sp) \times SGc \right] \quad (4.7.6)$$

- **Punto de fluidez:**

$$PF_p = -0,001793(PF_c \times Sc \times \%HDS) + 1,329(PF_c) \quad (4.7.7)$$

- **Punto de anilina:**

$$PA_p = \left[(PA_c + 460) \times \left(Exp(1,33 \times 10^{-3}(\%HDS) - 1,41 \times 10(\%HDS)^2 + 7,3 \times 10^{-4}(API_p - API_c)^2) \right) \right] - 460 \quad (4.7.8)$$

- **Carbon Conradson:**

$$CC_p = (0,808(\%HDS)^{0,00676}) (CC_c)^{1,2668} + CC_c \quad (4.7.9)$$

- **Peso Molecular:**

$$PM_p = PM_c \times Exp(-0,0757(Sc - Sp) + 0,0466Sc) \quad (4.7.10)$$

- **Contenido de Aromáticos:**

$$Ap = Ac - \left[(PH_2)^{0,5} \times \left(-112,41\Delta SG + 113,91Ln\left(\frac{SG_c}{SG_p}\right) \right) \right] + F \quad (4.7.11)$$

Para $T_c \leq 380^\circ\text{C} \Rightarrow F=0$.

Para $T_c > 380^\circ\text{C} \Rightarrow F = 0,06(T_c - 380)$

4.8.- Simulador Aspen Plus 11.1.

En la actualidad los paquetes de simulación son una poderosa herramienta cuyo uso se ha generalizado en el estudio, la investigación, el desarrollo y la operación de los procesos químicos a nivel mundial.

El simulador Aspen Plus es una herramienta computacional que permite a los ingenieros de procesos, la realización de balances de masa y energía rigurosos para una amplia gama de procesos químicos y petroquímicos. De estos balances se obtienen datos básicos que ayudan al ingeniero a entender mejor el desenvolvimiento de los procesos, lo que hace posible un mejor diseño y/o la optimización de los mismos. Introduciéndole a este programa data termodinámica fehaciente, condiciones de operación reales, y rigurosos modelos de equipos, se puede simular conductas de plantas con muy buen nivel de exactitud. La simulación es muy útil a lo largo de todo el ciclo de vida de un proceso, desde la fase de investigación hasta su diseño y operación.

El programa de simulación Aspen Plus 11.1 trae consigo un extenso manual en formato digital que sirve de guía para un fácil y rápido aprendizaje de todas las herramientas y aplicaciones del mismo.

El usuario puede traducir un proceso en un modelo de simulación de procesos de Aspen Plus siguiendo los siguientes pasos:

1 Definición del diagrama de flujos del proceso:

- Definición las unidades de operación en el proceso.
- Definición las corrientes de proceso que fluyen desde y hacia cada unidad de operación.

2 Especificación de los compuestos químicos involucrados: éstos se pueden tomar desde los bancos de datos de Aspen Plus o pueden ser definidos por el usuario.

3 Especificación de los modelos termodinámicos necesarios para representar las propiedades fisicoquímicas de los compuestos y mezclas presentes en el proceso.

4 Especificación de los flujos y condiciones termodinámicas de las corrientes de alimentación.

5 Especificación de las condiciones de operación para cada unidad de operación.

Principales Características Tecnológicas del Simulador Aspen Plus 11.1:

- **Exactitud en la representación de propiedades fisicoquímicas:** dispone de un completo grupo de datos de propiedades, modelos y herramientas de análisis para asegurar una representación exacta de todo un amplio rango de condiciones y aplicaciones de procesos.

- **Extensa librería de modelos de operaciones unitarias:** posee una amplia gama de modelos de operaciones unitarias, mezcladores e intercambiadores de calor, múltiples clases de separadores, varios tipos de reactores, columnas de destilación, absorción y extracción; Entre muchos otros equipos utilizados en la industria.

- **Ambiente Abierto:** posee un ambiente flexible para integrar e incorporar data de propiedades fisicoquímicas y métodos, modelos de operaciones unitarias, cinética de reacciones y otras correlaciones dentro de la simulación, indiferentemente de si estos modelos o datos están escritos en ambientes foráneos como los programas **Excel, Fortran o Visual Basic**, entre muchos otros. Las interfaces para simulación de data permite extraer fácilmente resultados claves de la simulación, para integrar dentro de una aplicación apropiada o tecnología específica los softwares antes mencionados. Esta es una de las características más importantes dado que permite a los usuarios crear sus propias unidades de operación mediante programación en el lenguaje **Fortran o Visual C++**.

Aplicación User Model Excel.

En los casos en que ninguna de las unidades de operación que contiene el simulador Aspen Plus 11.1 cumpla con los requerimientos del usuario en un caso de estudio en particular, éste tiene la posibilidad de desarrollar su propio modelo de usuario haciendo uso de la herramienta *User Model 2* ubicada en la librería de operaciones unitarias. Existen dos maneras de realizar dicho modelo, una es realizando una subrutina en el lenguaje de programación Fortran y la otra realizando una hoja de cálculo en el programa Excel.

Al instalar el simulador Aspen Plus 11.1, se puede tener acceso a una carpeta llamada **user** que contiene numerosas subrutinas en lenguaje Fortran como ejemplos y dos archivos de Excel que vienen provistos de los **macros** necesarios para realizar un modelo de usuario *User Model 2*. La dirección donde se encuentra esta carpeta es

Archivos de Programa/ Aspen Tech/ Aspen Plus 11.1/ Engine/ user. El procedimiento explicado en detalle se encuentra en el manual *Getting Started Customizing Guide* del Aspen Plus 11.1

Estos archivos están formados por 4 hojas de cálculo:

- **Aspen Input:** en esta hoja entran desde el simulador las propiedades de la corriente de entrada a la unidad: **flujos molares** de cada componente, presión, temperatura, densidad, entalpía, peso molecular.

- **Aspen RealParams:** en esta hoja entran y salen desde y hacia el simulador una serie de parámetros especificados en la simulación por el usuario; por ejemplo: radio y/o longitud de un reactor, número de tubos de un intercambiador de calor, constantes involucradas en los cálculos, entre otros. A los parámetros que se requieren como resultado no se les asigna ningún valor dentro de la simulación.

- **Hoja 1:** esta es provista para realizar todos los cálculos involucrados en el modelo.

- **Aspen Output:** en esta hoja el usuario debe asignar los valores a cada una de las propiedades que definen a la corriente de salida.

Se debe hacer hincapié en que estas hojas de Excel están hechas para trabajar con flujos molares.

5.- METODOLOGÍA

A continuación se presentan los distintos pasos de los que constó el método planteado para cumplir con los objetivos propuestos en este trabajo especial de grado:

5.1) *Revisión bibliográfica:*

Antes de comenzar con la utilización del programa Aspen Plus 11.1, se realizó un estudio teórico completo de todo lo concerniente al proceso llevado a cabo en las unidades de HDT/HDS. Esto incluyó una extensa revisión de publicaciones que se ubican en el área de la catálisis aplicada al proceso de hidrotratamiento.

PDVSA-Intevep S.A cuenta con el Centro de Información Técnica (C.I.T), el cuál es uno de los más modernos del país. Éste cuenta con una variada y valiosa colección de documentos, impresos y electrónicos, que abarcan todas las áreas ligadas a la industria petrolera. Adicionalmente este centro se encuentra afiliado a varios buscadores web y bibliotecas virtuales especializadas en la investigación científica; por medio de los cuales se pudo acceder directamente a gran cantidad de monografías o en su defecto obtener su sumario y bibliografía específica, para poder ubicarla luego fácilmente entre las 680 publicaciones periódicas que se encuentran disponibles en la sala de lectura de dicho centro.

De esta manera se recopiló, clasificó y se estudió a fondo información obtenida acerca del modelaje de los denominados reactores “Trickle-bed”, de la reactividad de compuestos sulfurados y nitrogenados presentes en las fracciones de gasóleo pesado, la cinética de las reacciones involucradas, naturaleza de los catalizadores CoMo y NiMo, entre otros muchos temas relacionados al proceso de HDT.

Esta revisión bibliográfica proporcionó una fuerte base teórica que permitió posteriormente analizar los resultados que se obtuvieron de las corridas de simulación.

5.2) Aprendizaje del simulador Aspen Plus 11.1:

Las múltiples y diversas aplicaciones e implementos del simulador Aspen Plus 11.1, hacen que este útil programa computacional, sea complicado para los nuevos usuarios. Es por esto, que para desarrollar destreza en su manejo, se hizo necesario pasar previamente por una etapa de entrenamiento y familiarización con el simulador.

En la primera fase de este entrenamiento se llevó a cabo la lectura de los manuales introductorios del simulador “*User Guide*”, donde se pudo conocer acerca de las funciones de cada una de las partes que lo conforman, como son las secciones de propiedades, componentes, reacciones, equipos y corrientes.

Luego se procedió a utilizar de manera simultánea el simulador y el manual, con la finalidad de poner en práctica lo aprendido al momento. Se aprendió como hacer el diagrama de flujo de procesos de un sistema, así como la definición de los datos de entrada al mismo, las variables de operación y especificaciones de cada uno de los equipos. Se realizaron ejemplos de cómo usar el simulador para realizar las siguientes tareas: utilización en modo DFP, generación de las propiedades de compuestos desconocidos para el simulador, generación de propiedades para pseudocompuestos, aplicaciones de los programas Excel y Fortran dentro de Aspen Plus 11.1, entre muchas otras.

También se estudiaron a fondo aplicaciones muy importantes para el desarrollo del modelo de HDT/HDS de VGO, como son:

- Bloques de Cálculo (calculator)
- Generación de propiedades de pseudocompuestos,
- Especificación de reacciones químicas.
- Programación de subrutinas en Fortran para desarrollar modelos en los denominados bloques de usuarios

Fue también de gran importancia estudiar el procedimiento realizado en el Departamento de Refinación y Comercio (RPRC) para generar la carga, el cual consta principalmente de la generación de pseudocompuestos y de la distribución de parafinas, haciendo uso de los programas Excel y Aspen Plus 11.1. Este paso fue fundamental para poder comenzar a hacer las corridas de simulación del modelo.

5.3) Comprensión del modelo cinético y de simulación:

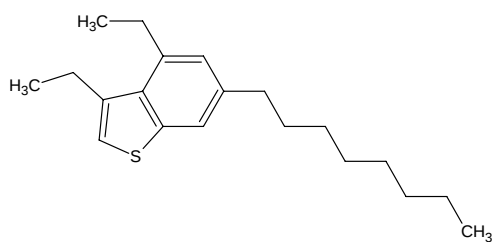
Este paso consistió fundamentalmente en examinar a fondo el procedimiento de modelaje y simulación, desarrollado también en el departamento RPRC para el estudio del proceso de HDT/HDS.

Con la base teórica adquirida durante la revisión bibliográfica se estudió detenidamente cada una de las suposiciones y consideraciones, tomadas en cuenta en la realización del modelo en cuestión, al cual se le propusieron alternativas y variantes que produjeran mejoras en el mismo, dado que el grupo del departamento RPRC ha basado principalmente su trabajo en HDT/HDS de combustible diesel.

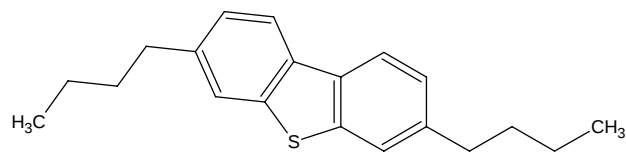
Por lo tanto se estudiaron los siguientes aspectos:

- *Compuestos característicos utilizados en el modelo.* El modelaje del proceso se basa en el estudio cinético de reacciones de hidrogenación de compuestos sulfurados, nitrogenados y aromáticos modelos; entonces de acuerdo a sus características y propiedades se verificaron que estos fuesen realmente los más representativos para el proceso de HDT/HDS de VGO. Se agregaron seis compuestos tipo sulfurados al modelo, con lo cual se buscó una mayor concordancia de la reactividad relativa con respecto a la bibliografía. También se adicionaron tres compuestos tipo nitrogenados, con lo que se persiguió una mejor diferenciación entre el mecanismo de reacción de los nitrogenados básicos y los no básicos.

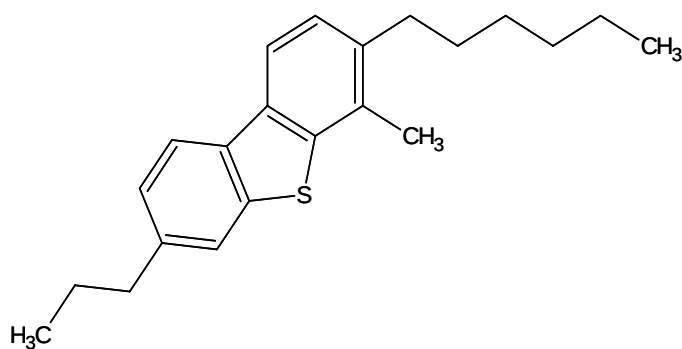
De acuerdo a lo reportado por Ma, Mochida et al (1996) se le agregó al modelo los compuestos sulfurados, cuyas moléculas se muestran a continuación:



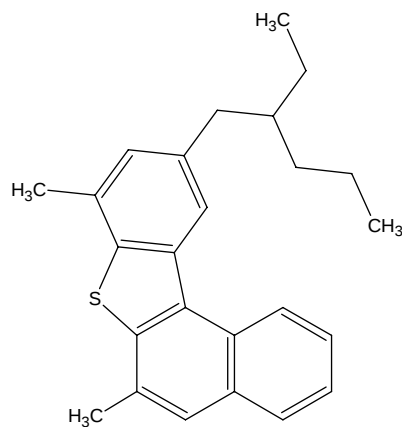
SULF 1N



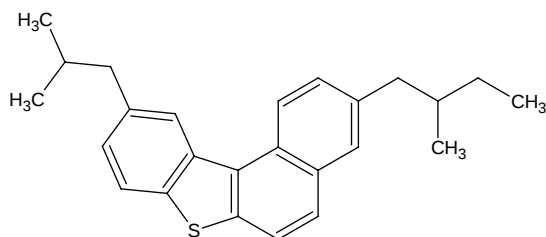
SULF 2N



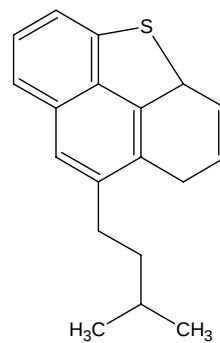
SULF 3N



SULF 4N



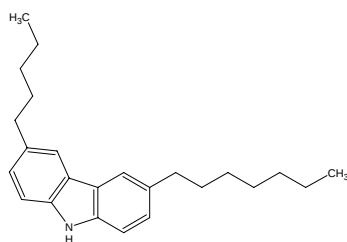
SULF 5N



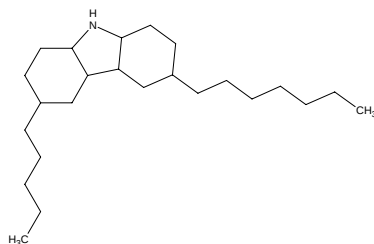
SULF 6N

Figura 14.- Compuestos sulfurados tipos agregados al modelo.

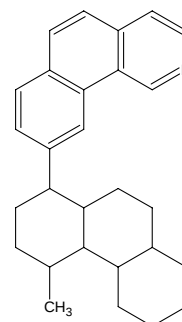
De acuerdo a lo reportado por Bej et al (2001), se le agregó al modelo de simulación los siguientes compuestos nitrogenados:



NITRO 1



NITRO 1P



NITRO 2

Figura 15.- Compuestos nitrogenados tipos propuestos al modelo.

Las moléculas mostradas en la figuras 14 y 15 cumplen con lo planteado en las *secciones 4.3.1 y 4.3.2* del Marco Teórico de este trabajo especial de grado.

- *Reacciones y mecanismos de hidrogenación propuestos.* Para cada uno de los compuestos modelos se verificó que tanto las reacciones de HDT como sus respectivos mecanismos (hidrogenación o hidrogenólisis) fuesen los más idóneos y representativos para efectos del estudio.
- *Reactividad relativa.* Se verificó que las reactividades relativas entre los compuestos modelos estuviesen acordes con lo reportado en la bibliografía.

5.4) *Análisis de la data de planta piloto:*

Para el catalizador en cuestión se realizaron cinco experiencias de forma continua en planta piloto a las siguientes temperaturas: 340°C, 350°C, 360°C, 370°C y 380°C. Las variables que se midieron de forma constante en planta piloto fueron: entrada de gas rico en hidrógeno y salida de gas ácido, flujo de alimentación, flujo de producto,

presión de alta y presión de baja, temperatura en cinco puntos del lecho. Además, la corriente de salida de gas ácido cuenta con analizadores cromatográficos en línea, que censaron la concentración de sulfuro de hidrógeno. Durante el desarrollo de las corridas los operadores de la planta aseguraron el funcionamiento isotérmico de la misma y posteriormente reportaron en tablas, las condiciones de operación de cada corrida. Apéndice A-1.

El gasóleo pesado de producto resultante de cada corrida, fue sometido a una serie de análisis por el personal del Departamento de Química Analítica. Estos, luego facilitaron los resultados en forma de una extensa lista, en la que se incluyeron los parámetros que se muestran a continuación:

- Contenido de azufre total (% p/p).
- Contenido de nitrógeno total (ppm).
- Contenido de aromáticos (% p/p).
- Contenido de saturados (% p/p).
- Carbon Conradson (% p/p).
- Densidad @ 15°C (kg/l).
- Gravedad API, (adim)
- Índice de Refracción @ 67°C
- Numero de Bromo
- Punto de Anilina (°C).
- Carbon (% p/p).
- Hidrogeno (% p/p).
- Acidez Total (mgKOH/g).
- Punto de Fluidez (°C).
- Peso Molecular.
- Viscosidad cinemática 100 y 122°F (cSt).
- Curva de destilación ASTM-D1160 y D86.

- Contenido de Metales: Hierro, Sodio, Vanadio, Níquel y Silicio (ppm).

Los resultados de porcentaje de HDS, HDN y HDA se graficaron con respecto a la temperatura isotérmica de corrida para ser analizados, y luego verificar el correcto desenvolvimiento del proceso de HDT en la planta piloto; observando las tendencias de las curvas y las variaciones de dichos parámetros con respecto a la temperatura.

5.5) Ajuste Cinético: el procedimiento del ajuste cinético se basó en una serie de pasos que se describen a continuación:

5.5.1) Generación de la Carga:

Como se explicó en la *sección 4.3* del Marco Teórico al aumentar la temperatura de ebullición media de una fracción de hidrocarburos, aumenta el número de compuestos que conforman a la misma. Las fracciones de VGO se caracterizan por contener un número considerablemente alto de compuestos de distinta naturaleza, como son las parafinas, aromáticos, hidrocarburos sulfurados y nitrogenados, entre otros.

El procedimiento de generación de la carga, consiste primeramente en seleccionar de acuerdo a consideraciones teóricas, un número definido de compuestos tipo de distinta naturaleza, cuyas propiedades modelen en conjunto las propiedades de la carga de gasóleo pesado, que fue hidrotratado previamente en planta piloto. Estas consideraciones teóricas no son más que criterios de distribución de los compuestos más representativos en las fracciones de VGO, reportados por la bibliografía tal como se muestra en la *sección 4.3* del marco teórico.

El modelo de simulación de HDT de VGO del Departamento RPRC de PDVSA-Intevep incluye como compuestos tipos:

- 24 compuestos parafinicos.
- 10 compuestos nafténicos.
- 19 compuestos aromáticos.
- 1 compuesto olefinico.
- 5 compuestos sulfurados.
- 1 compuesto nitrogenado.

Como se explicó en el paso 5.3 se le agregaron al modelo 6 compuestos sulfurados y 3 compuestos nitrogenados, sumando un total de 11 compuestos sulfurados y 4 compuestos nitrogenados. Los compuestos tipos considerados en el modelo de simulación sumaron 79 compuestos, tomando en cuenta los hidrocarburos formados como productos de las reacciones de hidrogenación. Ver listado de compuestos del modelo en el apéndice A-2.

Una vez que se eligieron los compuestos tipos que modelarían las propiedades de la fracción de VGO, se introdujeron los resultados de curva de destilación ASTM D-86 y gravedad API de la carga, provistos por el departamento de Química Analítica, en una simulación de Aspen Plus 11.1, distinta al modelo de simulación de HDT. En esta simulación, se especificó el número de pseudocompuestos a generar; es decir, el número de intervalos de ebullición a los cuales el simulador, les adjudicaría un valor de gravedad específica y de peso molecular promedio. El procedimiento paso a paso se encuentra explicado con detalle en el capítulo N°32 del manual User Guide.

Una vez que se obtuvo para cada intervalo de ebullición (pseudocompuesto), un valor de gravedad específica y de peso molecular promedio, se distribuyeron los

compuestos tipo seleccionados de acuerdo a su punto de ebullición, dentro de cada rango de temperaturas de ebullición (pseudocompuesto). Para esto, se utilizó una hoja de cálculo en Excel realizada por el Departamento RPRC, donde se fue modificando manualmente la fracción másica de cada uno de los compuestos tipo, hasta que el volumen correspondiente a la masa de cada uno de ellos en conjunto sumó el volumen exacto de cada uno de los rangos de la curva de destilación, adaptándose así a los resultados experimentales provistos por el Departamento de Química Analítica. Esto se ejemplifica en la figura 16.

Para los compuestos tipos sulfurados propuestos en éste trabajo al modelo se tomó la distribución reportada por Ma, Mochida et al (1996) para sulfurados cinco tipos de compuestos: *BT*, *DBT*, *MBT*, *DMDBT*, *PT*. Ver listado de Símbolos. Con dicha distribución se realizó una normalización de manera de que la masa de los cinco compuestos tipo Sulf2N, Sulf3N, Sulf4N, Sulf5N y Sulf6N, se pudiesen calcular a partir de la masa de Sulf1N, multiplicando dicho valor por los factores mostrados en la tabla 5.1.

Tabla 5.1.- Factores obtenidos de la distribución de compuestos sulfurados propuesta por Ma, Mochida et al (1996).

Compuesto	Factor másico
Sulf1N	1,00
Sulf2N	1,09
Sulf3N	0,33
Sulf4N	0,27
Sulf5N	1,74
Sulf6N	0,68

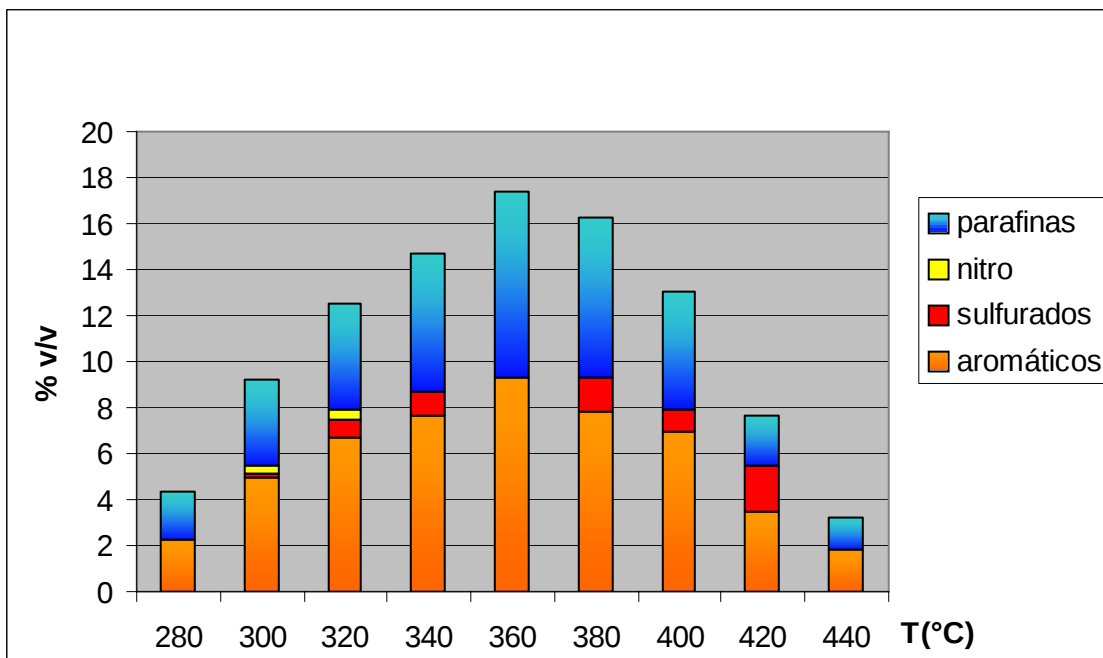


Figura 16.- Ejemplo de la distribución de compuestos tipos en la curva de destilación ASTM-D86.

De esta manera se obtuvo como resultado de este procedimiento, las fracciones másicas de cada uno de los compuestos tipos seleccionados, para modelar la corriente de gasóleo alimentada a la planta piloto.

5.5.2) Realización de la Simulación:

Dentro de una nueva simulación en el programa Aspen Plus 11.1 se realizó el diagrama de flujo del esquema de planta piloto. Como se muestra en la figura 17 se realizaron cinco diagramas de flujo iguales dentro de la misma simulación, con la intención de poder correr simultáneamente las cinco temperaturas a las cuales se realizaron las experiencias en planta piloto: 340, 350, 360, 370 y 380°C. Esto es muy importante tenerlo en cuenta, ya que, de ahora en adelante se hablará de una sola

corrida, en donde se consideran cinco temperaturas de operación de cinco reactores isotérmicos.

Como se puede ver en la figura 17, cada diagrama de flujo consta de los siguientes equipos: un mezclador, un reactor flujo pistón (RPLUG), una válvula y un separador flash.

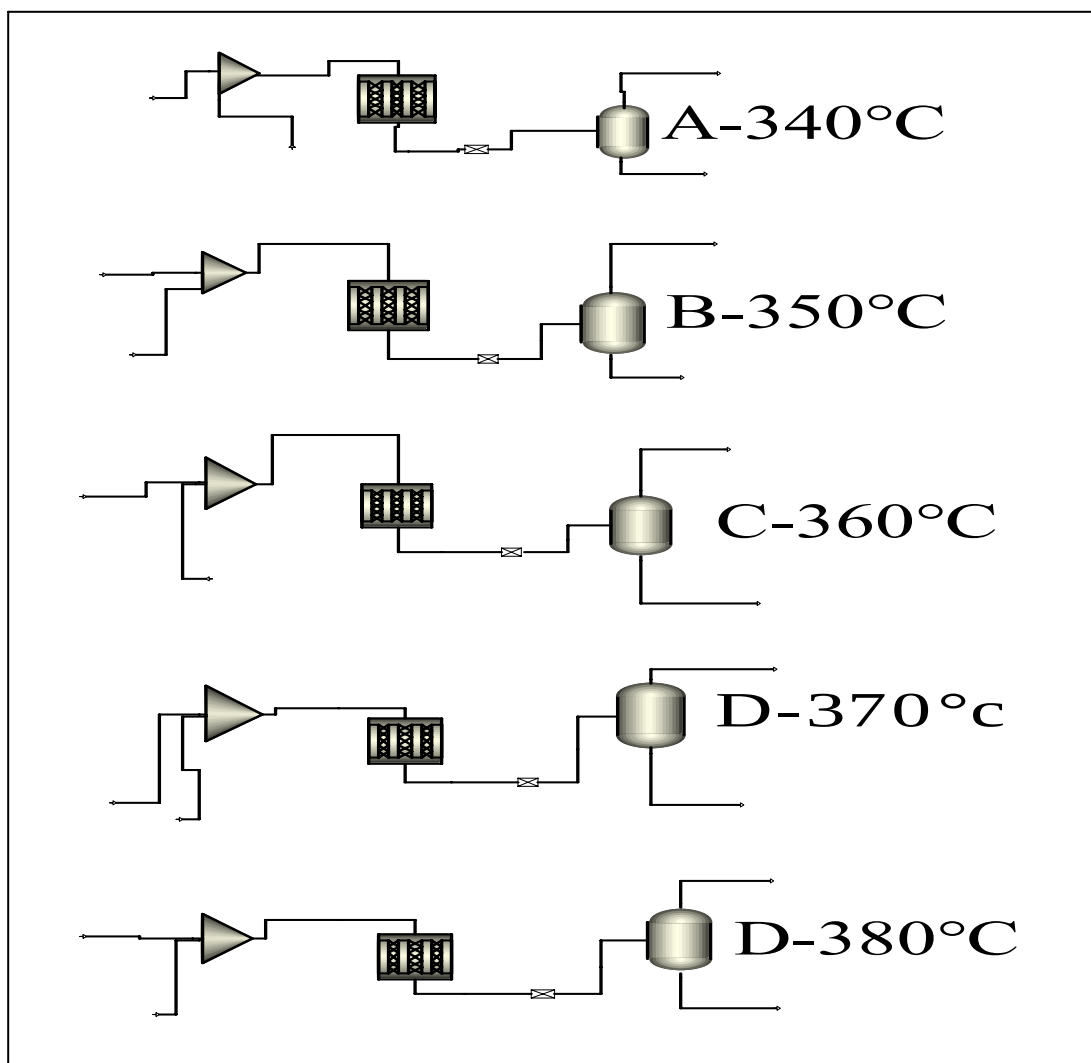


Figura 17- Diagramas de Flujo de la simulación

En la corriente de alimentación de la carga se introdujeron las fracciones másicas de cada uno de los compuestos tipo, obtenidas en la hoja de distribución realizada en el programa Excel (Carga Generada).

La corriente de alimentación de hidrógeno se supuso de 95% depureza, conteniendo un 5% en peso de metano. Las condiciones de operación se fijaron de acuerdo a las experiencias en la planta piloto

Flujo de carga A= 155,1 gr/h.	Flujo de Hidrógeno B= 4,2 gr/h.
Flujo de carga B=155,5 gr/h.	Flujo de Hidrógeno B=4,21 gr/h.
Flujo de carga C= 151,3 gr/h .	Flujo de Hidrógeno C= 4,1 gr/h.
Flujo de carga D= 178,4 gr/h.	Flujo de Hidrógeno D= 4,8 gr/h.
Flujo de carga E= 178,7 gr/h.	Flujo de Hidrógeno E= 4,9 gr/h.

Con estos flujos de las corrientes de entrada (carga e hidrógeno), se aseguró una velocidad espacial de $1,1 \text{ h}^{-1}$ y una relación hidrógeno carga de 164 Nv/v en cada reactor isotérmico.

Una vez introducidas las condiciones de operación de cada uno de los equipos, las dimensiones de los reactores y definidas las corrientes de entrada de cada uno de los diagramas de flujo; se procedió entonces a introducir en la simulación la estequiometría de las reacciones químicas involucradas en el sistema, dentro de la opción *Reactions/ Reactions/ Stoichiometry*. En la figura 18 se muestran los distintos tipos de reacciones involucradas en el sistema.

HDK—Reacciones de craqueo de parafinas.
HDO—Reacciones de olefinas.
HDA—Reacciones de Hidrodesaromatización.
HDG—Reacciones de hidrogenación de naftenos para producir parafinas.
HDS—Reacciones de Hidrodesulfuración:

$$8 \text{ H}_2 + \text{SULF2N} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{PROD2}$$

$$3 \text{ H}_2 + \text{SULF1N} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{PRO1}$$

$$2 \text{ H}_2 + \text{SULF3N} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{PRO3}$$

$$3 \text{ H}_2 + \text{SULF4N} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{PRO4}$$

$$5 \text{ H}_2 + \text{SULF5N} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{PRO5}$$

$$2 \text{ H}_2 + \text{SULF6N} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{PROD}$$

HDN—Reacciones de Hidrodesnitrogenación:

$$\text{NITRO1} + 6 \text{ H}_2 \rightarrow \text{NITRO1P}$$

$$\text{NITRO2} + 4 \text{ H}_2 \rightarrow \text{NITRO2P} + \text{H}_3\text{N}$$

$$\text{NITRO1P} + 2 \text{ H}_2 \rightarrow \text{NITRO1P2} + \text{H}_3\text{N}$$

$$\text{NITRO1P} \rightarrow \text{NITRO1} + 6 \text{ H}_2$$

Figura 18.- Reacciones incluidas en el modelo. Estequiometría de HDS y HDN.

Dentro de la simulación se introdujeron un total de 58 reacciones en cada una de las fases líquido y gas, por lo que suman en conjunto 106 reacciones.

Para cada reacción se tomaron las consideraciones reportadas por la bibliografía, explicadas en la *sección 4.5* del Marco Teórico. Ver Apéndice A-3.

Para las reacciones de HDS, se consideró el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Con un orden de reacción de 0,45 y un término de adsorción cuyas constantes se consideraron iguales para todos los compuestos. Todos estos términos ligados a la cinética, fueron especificados en la *sección Reactions/ Reactions/ Kinetic*. El término correspondiente a la adsorción dentro del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood es de la siguiente forma:

$$\ln K_{ads} = A_{ads} + \frac{B_{ads}}{T} + C_{ads} \times \ln T + D_{ads} \times T \quad \text{Ec 5.5.1}$$

Donde:

K_{ads} : Coeficiente del término de adsorción.

T : Temperatura (K).

A, B, C, D : Términos suministrados por el usuario.

A las constantes dentro de la ecuación 5.5.1 se le asignaron los siguientes valores dentro de la simulación, de acuerdo a lo considerado en el modelo desarrollado en el Departamento de RPRC.

$$A = 3,7265 \quad B = 332,1 \quad C = D = 0$$

Para las reacciones de HDN se consideró el mecanismo de ley de la potencia con un orden de reacción igual 1. Como se puede apreciar en la figura 18 el compuesto nitrogenado no básico, Indol (NITRO1) reacciona con hidrógeno para formar un equilibrio termodinámico con un compuesto considerado como básico, el cual sufre luego la reacción de HDN para producir amoníaco y un hidrocarburo libre de nitrógeno, tal como se reporta en la sección 4.3.1.

Para las reacciones de HDA se configuró un sistema de reacciones directas e inversas de ley de la potencia, para modelar el comportamiento de estas reacciones bajo el esquema del equilibrio termodinámico. Se utilizó en cada una de ellas un orden de reacción igual a 1.

Todas estas consideraciones se tomaron de acuerdo al modelo desarrollado en el departamento RPRC para estudiar la cinética de las reacciones en el proceso de HDT de VGO, las cuales en otros estudios han resultado correctas.

5.5.3) Realización de Hoja de Cálculo de Excel dentro de Aspen Plus

11.1.- Calculator:

Dentro del programa Aspen Plus 11.1 en la opción *Flowsheet Options* se encuentra la herramienta denominada Calculator. Ésta aplicación no es más que una hoja de Excel dentro del simulador. En esta hoja de cálculo, se pueden definir variables tanto de entrada como de salida, es decir, desde y hacia la simulación, lo cual permitió en este trabajo comparar las cantidades de azufre, nitrógeno y aromáticos de las corrientes de salida de la simulación con las resultantes de las corridas en planta piloto.

En el *Calculator*, se definieron como variables de entrada (desde la simulación en Aspen Plus 11.1 a la hoja de cálculo) los siguientes parámetros para cada una de las distintas temperaturas de corrida:

- Flujos másicos de las corrientes de entrada y salida al reactor.
- Flujos másicos de sulfuro de hidrógeno y amoníaco a la entrada y a la salida.
- Flujos másicos de los compuestos tipo sulfurados, nitrogenados y aromáticos también a la entrada y a la salida.
- Flujos másicos de las corrientes de salida del tambor flash.

Luego se realizaron los cálculos pertinentes a partir de las variables previamente definidas, para obtener los porcentajes en peso de HDS, HDN y HDA para cada uno de los cinco reactores isotérmicos (340, 350, 360, 370 y 380°C); y luego a partir de éstos, calcular el porcentaje de error entre los resultados de la simulación y los de planta piloto. Ver apéndice A-4.

5.5.3.a) Ecuaciones de distribución de compuestos sulfurados en el producto: a partir de los flujos másicos de las corrientes de salida, obtenidos para

cada temperatura durante el ajuste de los parámetros cinéticos, se realizó una normalización del azufre contenido en cada compuesto tipo con respecto al azufre total. De esta manera, se obtuvo un factor (dependiente de la temperatura media) por el cual multiplicar el flujo total de azufre y poder estimar el flujo másico de cada uno de los compuestos sulfurados tipos. En el apéndice A-5 se muestran las ecuaciones de distribución desarrolladas.

5.5.4) Iteraciones Manuales.- Hoja de vínculos de parámetros cinéticos:

Una vez realizada la hoja de Excel *Calculator* dentro de la simulación en Aspen Plus 11.1, se hizo otra hoja de Excel pero esta vez fuera del paquete de simulación. Esta hoja se denominó **Vínculos de parámetros cinéticos** y fue realizada para llevar a cabo la variación de los parámetros cinéticos de las reacciones de HDS, HDN y HDA de forma manual. En esta hoja se realizaron tres tablas, en donde se ubicaron la energía de activación y el factor pre-exponencial de cada una de las reacciones de HDS, HDN y HDA introducidas previamente a la simulación.

Se tomaron como valores iniciales de los parámetros cinéticos de iteración los reportados por Farag et al (2000) y Kabe et al (1997) para HDS y Koltai et al (2002) y Yang, Satterfield (1984) para HDN. Sobre cada una de las celdas donde se ubicaron cada uno de los parámetros cinéticos de cada reacción, se posó el cursor de la computadora y se aplicó el comando CTRL+C (copiar) para luego ir a la simulación específicamente a la sección *Reactions\Reactions\Kinetic* en donde se deben definir los parámetros cinéticos.

En la celda de *Ea* o *Ko* según sea el caso, se pisó el botón derecho del aparecen, se seleccionó “pegar vínculo”. De esta manera al modificar los valores de la energía de activación y/o el factor pre-exponencial en la hoja **Vínculos de parámetros cinéticos** del programa Excel, se modificarían de manera automática dentro de la simulación.

Para el ajuste de HDA se realizó un procedimiento propuesto para simplificar el trabajo de acuerdo a lo planteado en los objetivos. Consistió en tomar parámetros únicos para los compuestos monoaromáticos, es decir una sola E_a y un solo valor de K_o para el conjunto de compuestos, como si se tuviese en el sistema sólo un compuesto monoaromático, el cual representa el comportamiento de los compuestos aromáticos presentes en la fracción hidrotratada.

Cabe destacar que para realizar este procedimiento se debe trabajar con los programas Excel y Aspen Plus 11.1 de manera simultánea y se debe hacer el procedimiento explicado en este párrafo, para cada parámetro cinético a la vez.

Una vez realizada la hoja **Vínculos de parámetros cinéticos** y de haber hecho el link de cada una de las celdas de dichos parámetros con el simulador, se procedió a realizar la corrida de la simulación para comparar los resultados obtenidos a partir de los valores semillas de E_a y K_o con los resultados de planta piloto.

De manera continua se fueron variando manualmente los valores E_a y K_o de cada una de las reacciones en la hoja **Vínculos de los Parámetros**, hasta que los resultados de la simulación (a las cinco temperaturas de corrida), cumplieron con las tres condiciones necesarias para que los resultados del ajuste cinético de la simulación pudiesen ser considerados como válidos. Estas condiciones son las siguientes:

1. Porcentajes de error menores al 10% entre los valores de HDS, HDN y HDA obtenidos en la simulación y los resultados en planta piloto.
2. Tendencias de HDS, HDN y HDA en función a la temperatura que coincidiesen con lo reportado en la bibliografía.
3. Reactividades relativas que correspondiesen a lo reportado en la bibliografía, en especial los compuestos sulfurados.

Para constatar que la condición N°2 se cumpliera para cada corrida, se realizaron gráficos dentro del *Calculator*, los cuales automáticamente al obtenerse los resultados, mostraban las tendencias de HDS y HDN para cada compuesto tipo. Como se verá más adelante cuando se presenten los resultados.

Tabla 5.2.- Conversiones relativas supuestas para HDS.

Compuesto	X RELATIVA
Sulf1N	4
Sulf2N	1
Sulf3N	0,02831
Sulf4N	0,01385
Sulf5N	0,55
Sulf6N	0,5
SULF1	4,2
SULF2	2
SULF3	2,4
SULF4	1,2
SULF5	0,54

En la tabla 5.2 se muestran las conversiones relativas consideradas para el modelo tomadas del estudio realizado por (28). Para cada conjunto de valores de los parámetros cinéticos, se verificó dentro del *calculator* que los compuestos tipos hubiesen reaccionado de acuerdo a éstas consideraciones de conversión relativa. En dicha hoja de cálculo, se realizaron además de los cálculos de porcentaje de HDS, HDN y HDA, cálculos de conversión de cada uno de los compuestos tipo de manera de poder verificar que se cumpliera la condición N° 3.

Cada resultado obtenido para cada modificación en los parámetros cinéticos desde los valores semillas, se fue copiando y enumerando en una tercera hoja de Excel, denominada, ***Iteraciones Manuales***. En ésta, además de los resultados también se ubicaron los parámetros cinéticos de cada corrida. Ver apéndice A-6. En la hoja ***Iteraciones Manuales***, no se realizó ningún tipo de cálculo. Ésta, solo se utilizó para realizar de una manera ordenada y continua las sucesivas iteraciones, ya que al ir

almacenando todos estos valores, se podía volver a cualquier punto de la iteración, en caso de suscitarse algún error.

Las parámetros cinéticos de la ecuación de Arrhenius de cada uno de los compuestos sulfurados del modelo ajustado, fueron calculadas suponiendo cinética de pseudo-primer orden para poder tener una estimación de las reactividades relativas y así comparar los resultados arrojados por el ajuste con los reportados por Ma, Mochida et al (1997).

5.6) Ajuste del Balance de Energía:

El planteamiento original de este Trabajo Especial de Grado no incluía la realización del balance de energía. Se pensó en primer momento utilizar la data proveniente de la refinería, para desarrollar una correlación a través de la cual, poder calcular la temperatura de salida del reactor con respecto a las principales variables de operación y otros valores clave como el porcentaje de HDA. Pero al desarrollar dicha correlación se notó la arbitrariedad de los resultados y su poca correspondencia con lo señalado en el trabajo de Gary y Handwerk et al (1984); por lo que se optó por realizar un ajuste de los valores de los calores de formación de los compuestos tipos, de manera que, al configurar todos y cada uno de los reactores, dentro de la simulación en su forma adiabática, se obtuviesen resultados satisfactorios de la temperatura de salida y así poder resolver el problema del balance de energía en el modelo.

El primer paso se basó en hacer que el simulador Aspen Plus 11.1 calculase por medio del método planteado por Joback, los calores de formación de los compuestos tipo introducidos en la simulación. Para esto, se ubicó la opción *properties/estimation/Input/Setup* seleccionando *Estimate only the selected parameters* y luego en *Input/Pure components/ DHFORM* se seleccionaron los compuestos a los cuales se les requería calcular dicho parámetro (Compuestos tipo).

Una vez calculados los calores de formación, se copió todo el listado de estos parámetros desde la simulación en Aspen Plus 11.1 en el programa Excel, en donde se ubicaron en una nueva hoja denominada ***Calores de Formación***. Se corrió la simulación con cada uno de los cinco reactores en su configuración adiabática, para observar los resultados de temperatura de salida para distintas temperaturas de entrada 320°, 330°, 340°, 350° y 360°C. Los resultados no fueron satisfactorios; las temperaturas de salida fueron menores a las de entrada, por lo que se necesitó realizar continuas modificaciones a los calores de formación de los compuestos tipos hasta obtener variaciones de temperatura en los reactores que se adecuaran a lo señalado por Gary y Handwerk (1984) entre temperaturas de 25 y 35°C. Ver sección 4.2 del marco teórico.

En la hoja de Excel denominada ***Calores de Formación***, en la columna continua a donde se ubicaron los valores de la estimación hecha por el simulador mediante el método Joback, se ubicaron una serie de factores, algunos mayores otros menores que cero para ser multiplicados por los calores de formación y así obtener una tercera columna resultante, la cual sería luego introducida dentro de la simulación. Ver Apéndice A-7. Éstos, serían los nuevos valores de los calores de formación de los compuestos tipo, y se especificaron en la sección *Properties/Parameters/Pure Component*.

De esta manera, se fueron modificando los valores de los calores de formación y por tanto, las variaciones de reacción de cada una de las reacciones involucradas en el sistema. Cada uno de los deltas de temperatura obtenidos, se fue comparando con los datos provenientes de la refinería hasta que ambas tendencias concordaron.

Una vez que se obtuvo un conjunto de valores de calores de formación, que reprodujeran en el simulador valores de ΔT entre lo reportado en la bibliografía, se sometió éste a comparación de sus resultados con la data de la planta piloto.

Para poder comparar los resultados del balance de energía del modelo realizado en Aspen Plus 11.1, con la gran cantidad de datos disponibles de ΔT de la unidad comercial, se realizaron ajustes lineales de dos conjuntos de valores de HDS versus ΔT . El primero de ellos se realizó tomando alrededor de 90 pares de datos, dando como resultado la siguiente correlación:

$$\Delta T = 0,1896 \times (HDS) + 13,2912 . \quad \text{Ec 5.6.1}$$

Para otro conjunto de datos de valores de HDS y ΔT provenientes de la refinería se obtuvo la siguiente ecuación:

$$\Delta T = 0,37962(HDS) - 2,3216 \quad \text{Ec 5.6.2}$$

Con estas ecuaciones se realizó una hoja de Excel, en donde se hizo una tabla de comparación de los resultados de HDS obtenidos con el conjunto de valores de formación dentro de la simulación, los cuales serán mostrados en la sección de resultados.

5.7) Generación de Data Adiabática:

A partir del ajuste del modelo cinético realizado, se generaron datos de todas las propiedades que definen la calidad del producto, a diferentes condiciones de las principales variables de operación. El procedimiento de generación de la data adiabática, se basó simplemente en variar las condiciones de operación de la simulación, para obtener distintos resultados de diferentes variaciones, con la intención de tomar estos como data (semiempírica), para el desarrollo de las correlaciones de estimación de calidad de producto. Luego de haber ajustado los

calores de formación de los compuestos tipos, se configuró cada uno de los reactores RPLUG en su forma adiabática.

La Data Semi-empírica se denominó de esa manera, dado que si bien son resultados obtenidos a partir de una simulación, esta simulación es el resultado de modelar el comportamiento del proceso de HDT de VGO en planta piloto.

Para cada uno de los valores de velocidad espacial ($LHSV=0,6$; $0,8$ y $1,1h^{-1}$); se utilizaron un total de cinco temperaturas, dos valores distintos de presión en el reactor y cuatros valores distintos de relación hidrógeno carga. Todos los valores considerados para estas variables se muestran en la tabla 5.3.

Tabla 5.3.- Variación de las condiciones de operación durante la generación de la data semiempírica.

LHSV(h^{-1})	Presión(psi)	(H ₂ /C)(Nv/v)	T(°C)
0,6	770	129,3	320
0,8	880	146,8	330
1,1		164,0	340
		184,7	350
			360

Simultáneamente al generar la data, ésta se fue organizando en tres hojas de Excel denominadas **Data Adiabática 1, 2 y 3**. Cada una de éstas fue hecha para cada uno de los tres valores de velocidad espacial a los cuales se generó la data. En ellas se ubicaron de manera ordenada todos los parámetros dados por el simulador como resultados de la corriente proveniente de cada uno de los reactores. Ver apéndice A-8. Además de esto, en cada una de ellas se realizaron cálculos importantes para nuestro estudio, como el porcentaje en peso de azufre, nitrógeno y aromáticos en dichas corrientes.

5.8) Desarrollo de correlaciones de estimación de calidad de producto:

Para generar las correlaciones de estimación de calidad de producto se partió del trabajo realizado por Badra et al (1998).

Dado que estas correlaciones fueron realizadas para otros crudos y otro catalizador, se tomaron de éstas sólo las estructuras de estas ecuaciones como base para el presente trabajo. Partiendo de esto, se realizó un ajuste en Excel de las constantes involucradas en cada ecuación, usando de toda la data semi-empírica generada los datos que hubiesen planteado en la sección 4.2. De las correlaciones presentadas por Badra et al (1988), se desarrollaron sólo las siguientes, ya que se carecía de data para estimar los otros parámetros:

- ★ Azufre en el producto (HDS).
- ★ Nitrógeno en el producto (HDN).
- ★ Aromáticos en el producto (HDA).
- ★ Gravedad Específica.

Como se puede ver en la **Ec. 4.7.11** de la sección 4.7, el desarrollo de la reacción de HDA puede ser realizado sin tomar en cuenta la temperatura de producto. Dado que éste parámetro es determinante en la liberación de energía del proceso, se calculó entonces a partir de T_c , $LHSV$, PPH_2 y (H_2/C) .

Además de las correlaciones reportadas por [2] se generaron dos nuevas correlaciones para determinar la temperatura de la corriente de salida de producto de la unidad .

- ★ Temperatura de salida a partir de $LHSV$, PPH_2 , (H_2/C) , HDA , T_c .
- ★ Temperatura de salida a partir de T_c , HDA , HDS , HDN .

Para cada correlación a desarrollar se realizó una hoja de cálculo en el programa Excel. En cada una de ellas se organizó en tablas los valores de la propiedad, de acuerdo a las distintas condiciones de operación a las que éstos resultados fueron generados. Ver apéndice A-9.

Este procedimiento contempló también un análisis de los resultados intermedios obtenidos. Durante el desarrollo de las correlaciones de calidad de producto, se fueron descartando algunos datos que en forma clara no se correspondían con las tendencias reportadas en la *sección 4.2* del marco teórico.

Una vez organizados los valores de la data generada, se fueron ubicando en columnas continuas de la hoja de cálculo las condiciones de operación a las que se había obtenido dicha data: *LHSV*, *PPH₂*, *(H₂/C)* y *EIT*. Y luego en la columna contigua la data experimental generada (*Sp*, *Np*, *Ap*, *Tp*, *SGp*). Ver apéndice A-10.

Como se dijo anteriormente, el objetivo de este procedimiento es determinar el valor de cada una de las constantes que hacen que las correlaciones de estimación de calidad de producto arrojen resultados con un error mínimo con respecto a la data semiempírica generada. Para esto, se ubicaron en celdas dichas constantes con valores semillas y al lado de cada fila, en donde se ubicó cada resultado experimental (data semiempírica), se le colocó un valor resultante de la correlación con dichas constantes. Luego en la columna contigua se generaron valores de error entre el valor del resultado experimental y el valor resultante de la correlación. En la celda que sigue al último valor de error, se colocó el valor de desviación estándar. Éste sería luego el valor a minimizar por la herramienta **Solver** del programa Excel, mediante la variación de los valores ubicados en las celdas asignadas a las constantes de cada ecuación. Ver apéndice A-10.

5.9) Desarrollo de los modelos de reactor adiabático:

Como se mencionó en la *sección 4.8* del marco teórico, el simulador Aspen Plus 11.1 permite al usuario la posibilidad de crear unidades de operación si las unidades que éste trae predeterminadas, no se ajustan a los requerimientos del usuario. Por lo tanto, en este trabajo se hizo uso de esta importante aplicación, dado que se necesitaba de una unidad (reactor) en donde introducir las correlaciones de estimación de calidad de productos de HDT de VGO, para cumplir con el planteamiento del problema. Para esto se planteó inicialmente realizar subrutinas en el lenguaje Fortran, cosa que no se pudo concretar por incompatibilidades entre los softwares del computador. Se realizó entonces la otra alternativa disponible dentro del simulador Aspen Plus 11.1, modelaje en el programa Excel.

En una nueva simulación se siguió de igual manera el procedimiento explicado en la *sección 5.5*, con las siguientes excepciones:

- En el *Flowsheet* se realizó un solo diagrama de flujo.
- Dentro del diagrama de flujo donde antes se hallaba un reactor tipo *RPLUG* se ubicó esta vez un reactor *User Model 2* el cual se denominó *Model-A*.

5.9) Realización del modelo basado en la correlación de estimación de T_p :

Para llevar a cabo los cálculos correspondientes al modelo de usuario se realizó una hoja de cálculo en Excel tal como se explica en la *sección 4.8* del marco teórico.

Las consideraciones más importantes en las que se basa el modelo son las siguientes:

Flujo másico de salida del reactor igual al flujo másico de entrada.

Al igual que todas las demás condiciones, el flujo másico de la corriente de entrada es importado por los **macros** de la hoja de Excel del modelo desde la simulación, por lo que éste se utilizó para comenzar los cálculos.

Entalpía de la corriente de salida igual a la corriente de entrada.

El reactor *User Model 2* se forzó a tener configuración adiabática, al hacer que dentro del modelo (Hoja de Excel), el valor de la entalpía de la corriente de entrada importado desde la simulación se le asignara a la entalpía de la corriente de salida.

Dentro de las especificaciones de entrada del reactor *Model-A*, en la opción *User Arrays* se especificaron los siguientes parámetros:

- Diámetro del reactor (m).
- Longitud del reactor (m).
- Relación Hidrógeno-Carga (Nv/v).
- Aromáticos en la carga (%).
- Azufre en la carga (%).
- Nitrógeno en la carga (%).
- Gravedad específica carga (adim).
- Velocidad espacial (h^{-1})(Result).
- Diferencia de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) (Result).
- HDS (%) (Result).
- HDN (%) (Result).
- HDA (%) (Result).
- Aromáticos en el producto (%) (Result).
- Azufre en el producto (%) (Result).

- Nitrógeno en el producto (%) (Result).
- Consumo de Hidrógeno (pcs/bl) (Result).

Hoja de cálculo con correlaciones: en la hoja **Hoja 1** primero se hizo un listado de todos los pesos moleculares de todos los compuestos involucrados en el sistema.

Luego se hicieron los siguientes cálculos:

- ★ HDA a partir de PPH_2 , $LHSV$, (H_2/C) , T_c . Ec 6.6.3
- ★ T_p a partir de HDA, PPH_2 , $LHSV$, (H_2/C) , T_c . Ec 6.6.4
- ★ S_p (HDS), N_p (HDN) y SG_p a partir de PPH_2 , $LHSV$, (H_2/C) , EIT . Ec 6.6.1

Luego se realizó la distribución de compuestos sulfurados, nitrogenados y aromáticos en el producto, para calcular a partir de estos factores, los flujos másicos de estos compuestos tipo. Ver paso 5.5.3a de la metodología. Parte del modelo se muestra en el Apéndice A-11.

Una vez que se hallaron los flujos másicos de los compuestos sulfurados, nitrogenados y aromáticos se determinaron los siguientes valores en la secuencia que se muestra a continuación:

- ★ Flujos molares compuestos sulfurados, nitrogenados y aromáticos.
- ★ Conversiones molares para cada reacción involucrada en el modelo.
- ★ Flujos molares de productos: H_2S , NH_3 e hidrocarburos producto.
- ★ Consumo de Hidrógeno.

5.9.2) Realización del modelo basado en el muestreo de T_p :

Para realizar del Modelo de Muestreo se procedió de la misma manera que en el paso 5.9, con la única excepción de que el *User Model 2* se denominó *Model-B*.

Hoja de cálculos: en la hoja **Hoja 1** primero se hizo un listado de todos los pesos moleculares de todos los compuestos involucrados en el sistema.

Luego se calculó HDA a partir de PPH_2 , $LHSV$, (H_2/C) , T_c por medio de la Ec 6.6.3 mostrada en la sección de resultados. El muestreo se basó en lo siguiente:

- ★ Suponer una temperatura denominada como $T_{p_{sup}}$.
- ★ Calcular Sp (HDS), Np (HDN) y SGp a partir de PPH_2 , $LHSV$, (H_2/C) , EIT_{sup} .
- ★ Calcular $T_{p_{calc}}$ a partir de HDS, HDN, HDA Ec 6.6.5. Aplicando la función lógica Número entero del programa Excel.
- ★ Comparar mediante una función lógica de Excel los valores de $T_{p_{sup}}$ y $T_{p_{cal}}$.
- ★ De ser iguales un valor denominado T_i sería igual a $T_{p_{sup}}$, de lo contrario $T_i=0$.

El modelo se realizó de manera de que se supusieran 41 temperaturas de salida, desde 355 hasta 395°C. Al final de todas las suposiciones se tomó el valor de la temperatura de salida igual a la sumatoria de los 41 valores de T_i .

$$T_p = \sum_{i=1}^{41} T_i \quad \text{Ec 5.9.1}$$

Se usaron dos funciones lógicas en caso de que dos o tres temperaturas supuestas resultaran iguales a las temperaturas calculadas.

Sí T_p es mayor a 700°C y menor a 1000°C entonces $T_{p1} = T_p/2$, de lo contrario $T_{p1}=0$.

Sí T_p es mayor a 1000°C entonces $T_{p2} = T_p/3$ C, de lo contrario $T_{p2}=0$.

Finalmente la temperatura de la corriente de salida sería igual a la suma de T_{p1} y T_{p2} .

Una vez determinado mediante la iteración el valor de la temperatura T_p , se calcularon de nuevo los valores Sp (HDS), Np (HDN) y SGp a partir de PPH_2 , $LHSV$, (H_2/C) , EIT . Ver Apéndice A-12.

Luego se realizó la distribución de compuestos sulfurados, nitrogenados y aromáticos en el producto, para calcular a partir de estos factores los flujos másicos de estos compuestos tipos. Ver paso 5.5.3a de la Metodología.

Una vez que se hallaron los flujos másicos de los compuestos sulfurados, nitrogenados y aromáticos se determinaron los siguientes valores en la secuencia que se muestra a continuación:

- ★ Flujos molares compuestos sulfurados, nitrogenados y aromáticos.
- ★ Conversiones molares para cada reacción involucrada en el modelo.
- ★ Flujos molares de productos: H_2S , NH_3 e hidrocarburos hidrotratados.
- ★ Consumo de Hidrógeno.

5.10) Verificación del Balance de Masa y Energía en los modelos de reactor adiabático:

La verificación del balance del balance de masa y energía constó básicamente de revisar que los resultados de los balances dentro de la simulación para los modelos de reactor adiabático se cierren de manera adecuada. Al no cerrarse los balances de masa

y/o energía, se chequearon las hojas de Excel correspondientes al modelo, en busca de errores que estuviesen causando dichas desviaciones.

Una vez que la desviación entre los flujos másicos y las entalpías de entrada y salida fueron menores a 0,001, se consideraron los resultados como correctos.

5.11) *Evaluación y comparación de los modelos de reactor adiabático desarrollados:*

Se evaluaron y compararon los dos reactores modelos desarrollados con modelaje en Excel, y el modelo actualmente utilizado en el departamento RPRC en cuanto a los siguientes parámetros:

- Tiempo de ejecución del programa.
- Porcentajes de error con respecto a la data semiempírica.

Para realizar este procedimiento se elaboraron tablas comparativas, para evaluar los resultados obtenidos.

6.- Resultados y Discusión

A continuación se presentan los resultados a los cuales se llegó luego de cumplir con los pasos planteados en la Metodología de este Trabajo Especial de Grado. Una vez presentados, estos se analizarán y discutirán de acuerdo a los principios y criterios reportados en el Marco Teórico.

6.1) *Ajuste Cinético de las Reacciones de HDS:*

Ahora se presentan los resultados del ajuste de los parámetros cinéticos de las reacciones de HDS de los compuestos organosulfurados considerados para modelar el comportamiento observado en planta piloto. Los parámetros cinéticos presentados en la Tabla 6.1, son aquellos con los cuáles se obtuvieron resultados de HDS con mínimos valores de error entre la simulación en Aspen Plus 11.1 y la data resultante de planta piloto:

Tabla 6.1.- Resultados del ajuste de los parámetros cinéticos de reacciones de HDS.

	Fase Vapor	Fase Liquida	
Compuesto	Ko(m ⁶ /kmol*kcat*s)	Ko(m ⁶ /kmol*kcat*s)	Ea (kcal/mol)
Sulf1N	6,28E+14	1,25E+16	33,61
Sulf2N	7,80E+11	7,18E+12	35,15
Sulf3N	2,80E+12	5,53E+12	39,58
Sulf4N	1,45E+12	2,71E+13	40,81
Sulf5N	1,87E+13	7,62E+13	38,26
Sulf6N	1,07E+13	5,25E+13	37,79
SULF1	4,51E+15	3,14E+15	37,89
SULF2	2,46E+14	3,88E+13	38,15
SULF3	9,79E+14	3,66E+14	39,43
SULF4	2,01E+14	6,97E+12	41,21
SULF5	1,15E+14	5,85E+13	37,83

Antes de comenzar con la discusión y análisis de los resultados del ajuste para HDS, es necesario decir que, los resultados obtenidos para los compuestos agregados al modelo (compuestos nuevos **Sulf*i*N**) y los compuestos originales del modelo (**SULF*i***), serán analizados en conjunto, sin hacer referencias específicas de las moléculas de los compuestos originales (**SULF*i***), dado que a éstos últimos, no se les

puede revelar la conformación de sus moléculas, por criterio de confidencialidad con la empresa.

De acuerdo a lo reportado en la *sección 4.3.1* del Marco Teórico, la velocidad de reacción en HDS para los diferentes isómeros organosulfurados, depende en gran medida de la ubicación de las cadenas alifáticas laterales dentro de sus moléculas (Schulz et al, 1999). Por lo tanto, de aquí se desprende que los compuestos tipo Sulf3N y Sulf4N, son los compuestos sulfurados con menor reactividad en HDS debido al impedimento estérico, ya que sus moléculas se derivan del 4-MDBT y del 4,6-DMDBT respectivamente. El ajuste de los parámetros cinéticos de HDS se realizó de manera que este fenómeno, quedara reflejado en los resultados. Por lo tanto, sus energías de activación son mayores que las de los otros compuestos tipo organosulfurados.

Como se puede apreciar en la tabla 6.1, los factores preexponenciales de los compuestos Sulf3N y Sulf4N son de un orden de magnitud menor al de los demás compuestos sulfurados. Esto, hace coincidir los resultados obtenidos con lo reportado por la bibliografía. De igual manera ocurre para los compuestos SULF3 Y SULF4, cuyas reacciones de HDS se ven afectadas también por la presencia del fenómeno del impedimento estérico.

Como se puede ver en la figura 14, la molécula del Compuesto Sulf1N se caracteriza por ser una molécula Benzotiofénica sin cadenas alifáticas en los átomos de carbono que circundan al átomo de azufre, por lo que éste compuesto no presenta impedimento estérico. La E_a del Sulf1N resultante del ajuste cinético muestra el valor más bajo dentro del conjunto de los parámetros cinéticos de HDS, para así permitir una alta reactividad en comparación a los demás compuestos. De igual

manera el Sulf2N (DBT) no presenta impedimento estérico, por lo que los valores de sus parámetros cinéticos deben ser tales que su reactividad, sea mayor a las de Sulf3N y Sulf4N y menor que Sulf1N. El compuesto Sulf5N por ser un benzonafteno debe ser menos reactivo que Sulf2N, por lo que su energía de activación debe ser mayor tal como se aprecia en la tabla 6.1.

El compuesto Sulf6N (fenantreno) tiene un valor de E_a que permite una alta reactividad, dado que en él, los enlaces carbono- azufre son más susceptibles al rompimiento para liberar al átomo de S contenido en la molécula. Este comportamiento se puede adjudicar al hecho de que los anillos cíclicos que conforman dicha molécula, tenderán a reaccionar con el hidrógeno para llegar a una conformación molecular más estable energéticamente, a las condiciones de operación de la unidad, la cual es presentada en el apéndice A-3.

Todo lo concerniente a la reactividad de los compuestos sulfurados, se verá mejor evidenciado con la presentación de los resultados de la siguiente sección, en donde se disponen en gráficos, las tendencias de la conversión obtenidas para cada compuesto tipo en función de la temperatura de operación del reactor isotérmico.

Los parámetros cinéticos mostrados en la tabla 6.2 generaron dentro de la configuración de la simulación, los resultados que se muestran a continuación.

Tabla 6.2.- Resultados del ajuste de HDS

T (°C)	340	350	360	370	380
%HDS PRE	76,57	83,82	89,05	93,48	95,87
%HDS EXP	78,00	86,37	89,82	92,06	93,85
ERROR S2 %	1,87	3,05	0,87	1,52	2,11

Los niveles de error logrados en HDS con el simulador Aspen Plus 11.1, para modelar el comportamiento del proceso llevado a cabo en planta piloto, son mucho menores a los planteados originalmente en los objetivos de este trabajo. El porqué de estos excelentes resultados a simple vista, en comparación con otros estudios cinéticos realizados en el Departamento RPRC para el combustible diesel, se encuentra en que, para las fracciones de gasóleos pesados no se dispone de un análisis de azufre discriminado. Esto es determinante, ya que, la distribución de compuestos tipo en la entrada del presente modelo, quedó sujeta a suposiciones tomadas en base a estudios hallados en la bibliografía, los cuales fueron realizados para otros crudos, a otras condiciones de operación y con otro catalizador. Al no disponer de resultados de pruebas de azufre discriminado, los parámetros cinéticos no se forzaron a producir un resultado local establecido por data experimental para cada compuesto, sino que de acuerdo una distribución supuesta en la carga y a una reactividad relativa supuesta entre los compuestos sulfurados tipo, se realizó el ajuste del porcentaje total de HDS.

Como se mencionó en la metodología, se realizaron en total más de trescientas corridas de simulación para realizar el ajuste de los parámetros cinéticos de HDS. Para cada conjunto de resultados se realizó un análisis de las tendencias obtenidas y de los valores del resultado global. Ver Apéndice B-1. El modelo demostró ser sensible a pequeñas variaciones en los parámetros cinéticos, sobretodo E_a , por lo que, para ciertos conjuntos de valores intermedios de los parámetros cinéticos, las tendencias obtenidas en HDS resultaron irregulares y decrecientes con respecto a la temperatura.

Durante el procedimiento de iteraciones manuales se obtuvieron para algunos compuestos, conversiones negativas, con valores cercanos a cero, a ciertas temperaturas de corridas. Aunque esta conducta es imposible, el modelo reportaba estos valores debido a un comportamiento irregular producido dentro del programa de

simulación, durante la resolución de las ecuaciones cinéticas de las reacciones de HDS mediante el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Como se dijo anteriormente, Aspen Plus 11.1 considera tres términos para esta ecuación, el de concentración, el de adsorción y el correspondiente a la ley de la potencia, que incluye la ecuación de Arrhenius. Ver sección 5.5.2 de la Metodología. El término exponencial dentro de la ecuación de Arrhenius, es muy sensible a pequeños cambios tanto de temperatura como de energía de activación, generando valores de concentración con respecto a la temperatura que pueden llegar a contener un alto grado de error como se puede apreciar en el Apéndice B-1. En sí, el resultado global del ajuste dependió entonces de lo que se denominó un *fenómeno de interrelación*. Este fenómeno se define como la dependencia que existe entre cada uno de los valores de los parámetros cinéticos considerados y los resultados que con estos se obtiene en la simulación, que como se puede ver en el apéndice B-1 y B-2, no son en lo absoluto independientes y conforman un sistema complejo con resultados de tendencia fluctuante.

Por lo tanto, basándose en lo antes expuesto, se puede asegurar que no se puede hablar dentro de una simulación en Aspen Plus 11.1, de un resultado para la reacción de HDS de cada uno de los compuestos tipos sulfurados por separado, sino por el contrario debe hablarse de un resultado, que es un conjunto de parámetros cinéticos establecidos para un sistema de reacciones de HDS.

Al hacer continuas modificaciones en los factores pre-exponenciales y las energías de activación de las reacciones de HDS, se pudo lograr llevar la tendencia de HDS contra temperatura, a lo establecido en el Marco Teórico. Para las primeras 80 iteraciones, el porcentaje de HDS disminuía al aumentar la temperatura media en el reactor, lo cual según lo reportado en la bibliografía es imposible dada las características termodinámicas de las reacciones de HDS. Ver Apéndice B-1.

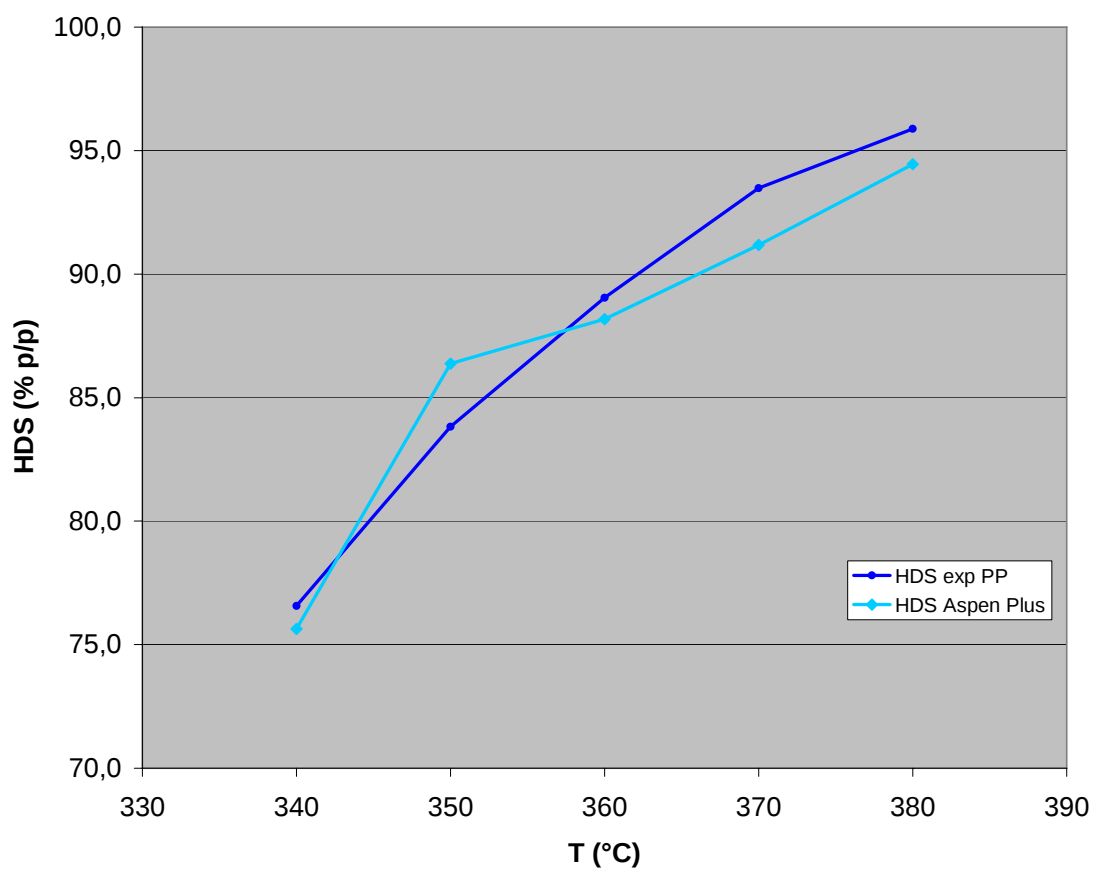
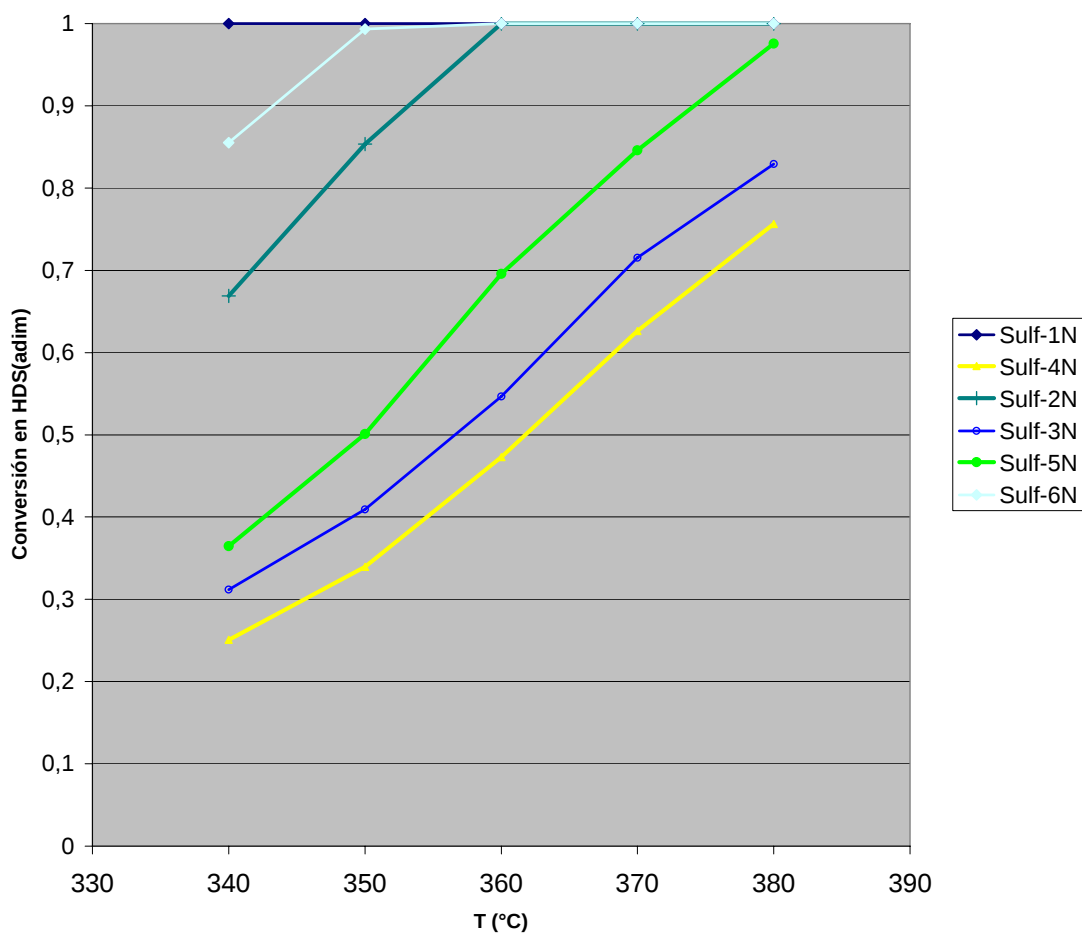


Figura 19- Comparación de los resultados de HDS con respecto a la temperatura obtenidos en planta piloto y en la simulación.

Como puede apreciarse en la figura 19, los resultados de las corridas en planta piloto resultaron concordantes con lo reportado por la bibliografía citada en el marco Teórico. Los valores de HDS obtenidos en planta piloto muestran una tendencia creciente y uniforme en función de la temperatura, lo que confirma que durante las corridas en planta piloto, existieron condiciones de operación uniformes.

Dado que la carga entra al reactor con un valor de fracción vaporizada cercana a 0,8 ver apéndice B-3, se debieron entonces ajustar parámetros cinéticos de las reacciones en fase vapor y fase líquida. Ko_{liq} y Ea_{liq} gobernaron el ajuste para la corrida llevada a cabo a 340°C, mientras que los parámetros cinéticos de la fase gaseosa fueron preponderantes en el ajuste para las corridas entre 350 y 380°C. Este



comportamiento agregó dificultad al ajuste de acuerdo a lo explicado acerca del fenómeno de interrelación.

Figura 20.- Conversiones máxicas de los compuestos tipos propuestos para el modelo en HDS.

En la figura 20, se muestran las tendencias obtenidas con la simulación, para las conversiones máxicas de los compuestos sulfurados propuestos, en función de la

temperatura de operación. De dichas tendencias se desprende que se puede ordenar estos compuestos de acuerdo a su reactividad en HDS de la siguiente manera:



La reactividad relativa observada en el gráfico es la correcta según lo reportado por Farag et al (2000), Kabe et al (1997) y Koltai et al (2002). Como se dijo anteriormente el factor determinante en la reactividad en HDS de los compuestos sulfurados presentes en las fracciones de hidrocarburos, es el impedimento estérico. El compuesto Sulf4N, por tener sustituyentes alquílicos en los carbonos 4 y 6 de la molécula dibenzotiofénica, es el compuesto que menos reacciona con hidrógeno dentro de la simulación en Aspen Plus 11.1, tal como lo reportan Farag et al (2000), Mochida et al (1999) y Schulz et al (1999). La molécula del compuesto tipo Sulf3N, presenta también el fenómeno del impedimento estérico, por contener un radical metílico en el átomo 4 de la molécula dibenzotiofénica; lo que hace que aunque su reactividad en HDS sea un poco mayor a la del Sulf4N, éste compuesto sea mucho menos reactivo que los demás compuestos tipos introducidos en el modelo.

Al ver las fórmulas de las moléculas de los compuestos Sulf2N y Sulf5N, se puede apreciar que en estas no está presente el fenómeno de impedimento estérico, por lo que deben ser más reactivos que 3N y 4N. La diferencia entre estas dos moléculas radica en que Sulf2N es un dibenzotiofeno (DBT), mientras que Sulf5N es un benzonaftotiofeno (BNT).

Según lo reportado por Girgis y Gates (1991), los compuestos sulfurados de tres anillos bencénicos tienen una reactividad en HDS de un orden de magnitud menor que los compuestos de dos anillos exceptuando al 4,6DMDBT y al 4MDBT, lo cual queda representado en el gráfico de la figura 20, ya que el compuesto como se puede ver en la fig 14, pese a que el compuesto tipo Sulf5N es un alquil BNT es menos reactivo que el Sulf3N.

En la figura 21 se muestran las tendencias de las conversiones en HDS de los sulfurados tipo originales en el modelo, en función de la temperatura de operación del reactor isotérmico. Según estas tendencias se puede ordenar a estos compuestos en orden descendente de reactividad de la siguiente manera:

Sulf1>Sulf2>Sulf5>Sulf3>Sulf4. Lo cual coincide por lo reportado por Farag et al (2000), Mochida et al (1999) y Schulz et al (1999).

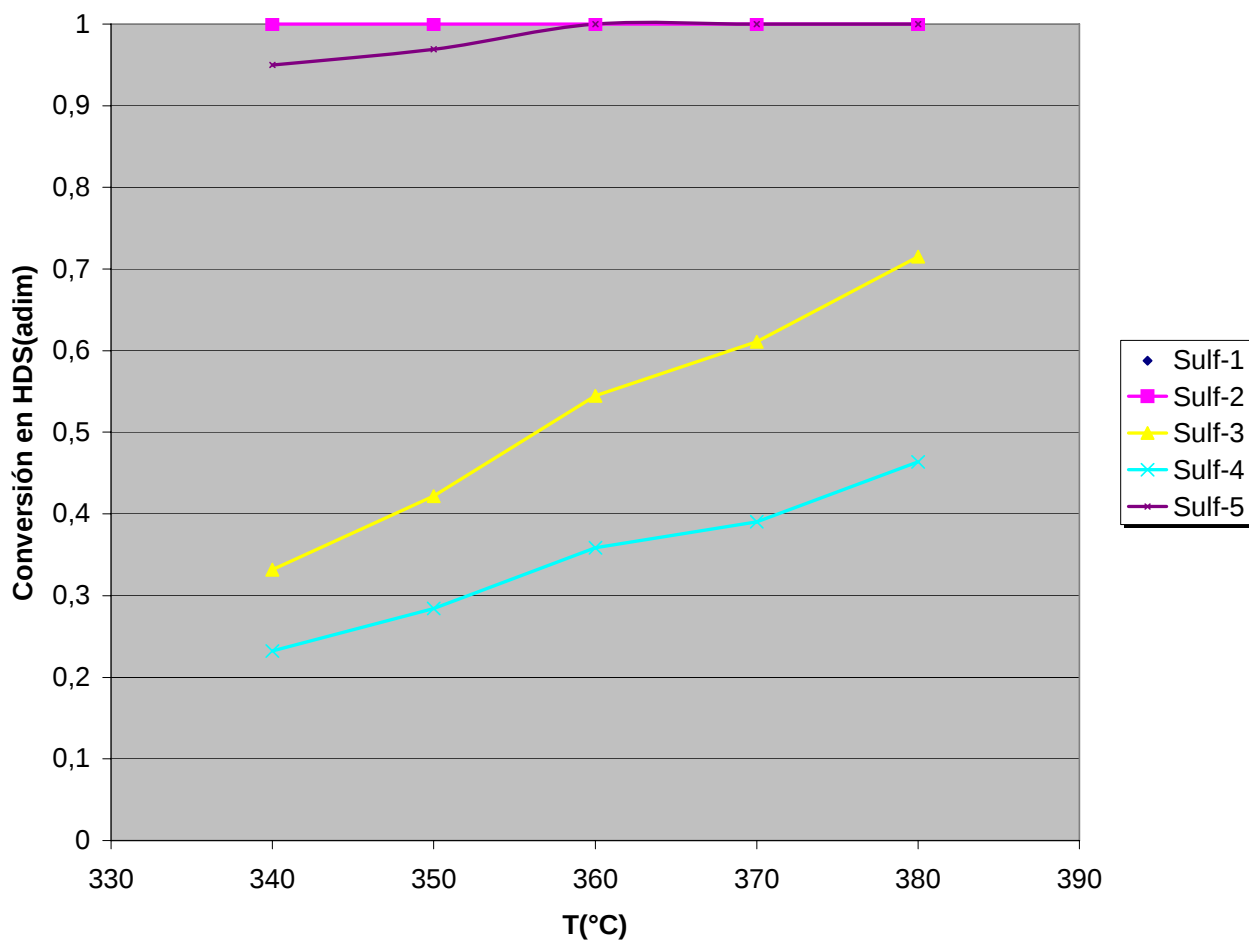


Figura 21.- Conversiones másicas de los sulfurados tipos contra la temperatura de reacción.

De acuerdo a lo antes expuesto se puede asegurar que a partir de los parámetros cinéticos de HDS ajustados, se obtienen resultados de conversión másica acordes con lo reportado en la *sección 4.3.1*

Para corroborar las tendencias observadas en el gráfico se realizó la siguiente tabla comparativa de reactividades relativas de los compuestos sulfurados que se muestra a continuación:

Tabla 6.3.- Reactividades relativas de los compuestos sulfurados tipos.

Compuesto	K liq/K liq DBT	K vap/K vap DBT
Sulf1N	2,51	3,48
Sulf2N	1,00	1,00
Sulf3N	0,01	0,02
Sulf4N	0,01	0,01
Sulf5N	0,43	0,50
Sulf6N	0,64	0,80
SULF1	0,62	0,46
SULF2	0,59	0,75
SULF3	0,75	0,01
SULF4	0,10	0,03
SULF5	0,30	0,07

Según lo reportado por Ma, Mochida et al (1997), los alquil-BT's muestran reactividades relativas con respecto al alquil DBT mayores a 3 por lo tanto los resultados del ajuste cinético están en concordancia con la bibliografía, dado que los valores que se muestran en la tabla 6.3 para el Sulf1N se aproximan a ese valor.

Las reactividades relativas del Sulf3N (alquil-4MDBT) y del Sulf4N (alquil 4,6-DMDBT) con respecto a Sulf2N (alquil-DBT), son muy bajas en comparación a lo reportado por la bibliografía (0,09); por lo que se infiere que las energías de activación determinadas en el ajuste cinético para estos compuestos podrían ser entonces muy altas o sus factores de frecuencia muy bajos.

La reactividad relativa para el compuesto Sulf5N (BNT), está dentro del rango reportado por la bibliografía. Ver sección 4.5. Por su parte, la reacción de HDS del Sulf6N tiene parámetros cinéticos que hacen que su tasa de reacción dentro de la simulación, sea muy elevada en comparación con lo reportado por Ma, Mochida et al (1997).

Aunque en la mayoría de los casos, los resultados de las reactividades relativas de los compuestos sulfurados tipos con respecto a Sulf2N (DBT), no se hallaron entre los rangos reportados por la bibliografía, esto no se tomo como factor preponderante en el ajuste de los parámetros cinéticos, ya que, se consideró como lo más importante la tendencia total de HDS y el hecho de que se respetara la debida representación de las reactividades relativas.

6.2) *Ajuste Cinético de las reacciones de HDN:*

A continuación se presentan los resultados del ajuste de los parámetros cinéticos, de las reacciones de desnitrogenación de los compuestos tipos considerados para modelar el comportamiento observado en la fracción de gasóleo hidrotratada en planta piloto. Los parámetros cinéticos presentados en la Tabla 6.4, son aquellos con los cuáles se obtuvieron resultados de HDN con el mínimo error, entre la simulación en Aspen Plus 11.1 y la data resultante de planta piloto:

Tabla 6.4.- Resultados del ajuste de parámetros cinéticos de las reacciones de HDN.

	Fase Vapor	Fase liquida	
	Ko(m ⁶ /kmol*kcat*s)	Ko(m ⁶ /kmol*kcat*s)	Ea (kcal/mol)
Nitro1	8,92E+05	6,64E+05	26,13
Nitro2	1,56E+05	4,73E+05	25,85
Nitro 1P	6,76E+05	3,76E+04	23,57
Nitro 1P2	1,59E+04	6,21E+04	21,10

Los valores presentados en la tabla 6.4, coinciden con lo reportado por Bej et al (2001), Ho et al (1993) y Ma, Mochida et al (1996) en el sentido de que éstos dentro

de la ecuación de la ley de la potencia, hacen que los compuestos básicos sean más reactivos que los compuestos no básicos. Para que el compuesto Nitro1 pueda desnitrogenarse, debe primero reaccionar con hidrógeno para formar Nitro1P. El valor de la energía de activación de esta última reacción es alto y la de su reacción inversa (Nitro1P a Nitro1) es baja, lo que hace que este paso sea determinante en la baja reactividad del compuesto no básico. Por otro lado, la reacción de HDN para Nitro2 y Nitro1P2 (Nitro1 en su forma básica a producto), tienen valores de E_a menores al de Nitro1, lo que hace que estos compuestos tipo básicos sean más reactivos que el compuesto no básico, cumpliendo con lo establecido por Bej et al (2001).

Los parámetros presentados en la tabla 6.4, producen al correr la simulación realizada en el programa Aspen Plus 11.1, los siguientes resultados para HDN:

Tabla 6.5.- Resultados del ajuste de HDN.

T (°C)	340	350	360	370	380
%HDN PRE	20,58	29,01	39,75	46,49	62,24
%HDN EXP	21,76	26,53	41,77	50,37	59,17
ERROR S	5,76	8,57	5,09	8,36	4,94

El error obtenido entre las corridas en planta piloto y la simulación en Aspen Plus 11.1 para el ajuste de HDN, cumple con lo planteado en la metodología, ya que, son todos menores a un 10%. Al momento de realizar el ajuste manual, se obtuvieron resultados cuyas tendencias de HDN en función de la temperatura fueron fluctuantes todo sentido, lo que dificultó en gran medida la realización de dicho ajuste. De manera general se puede decir que se obtuvieron resultados aceptables de niveles de HDN en el simulador con los parámetros cinéticos ajustados, en comparación con los

resultados de las corridas en planta piloto,. El repunte en el resultado del porcentaje de HDN de la simulación en Aspen Plus 11.1 para la temperatura de 380°C, se debe a que como se verá en la figura 23 las reacciones de desnitrogenación de los ompuestos Nitro2 y Nitro1 muestran un incremento apreciable en su desarrollo de HDN a dicha temperatura

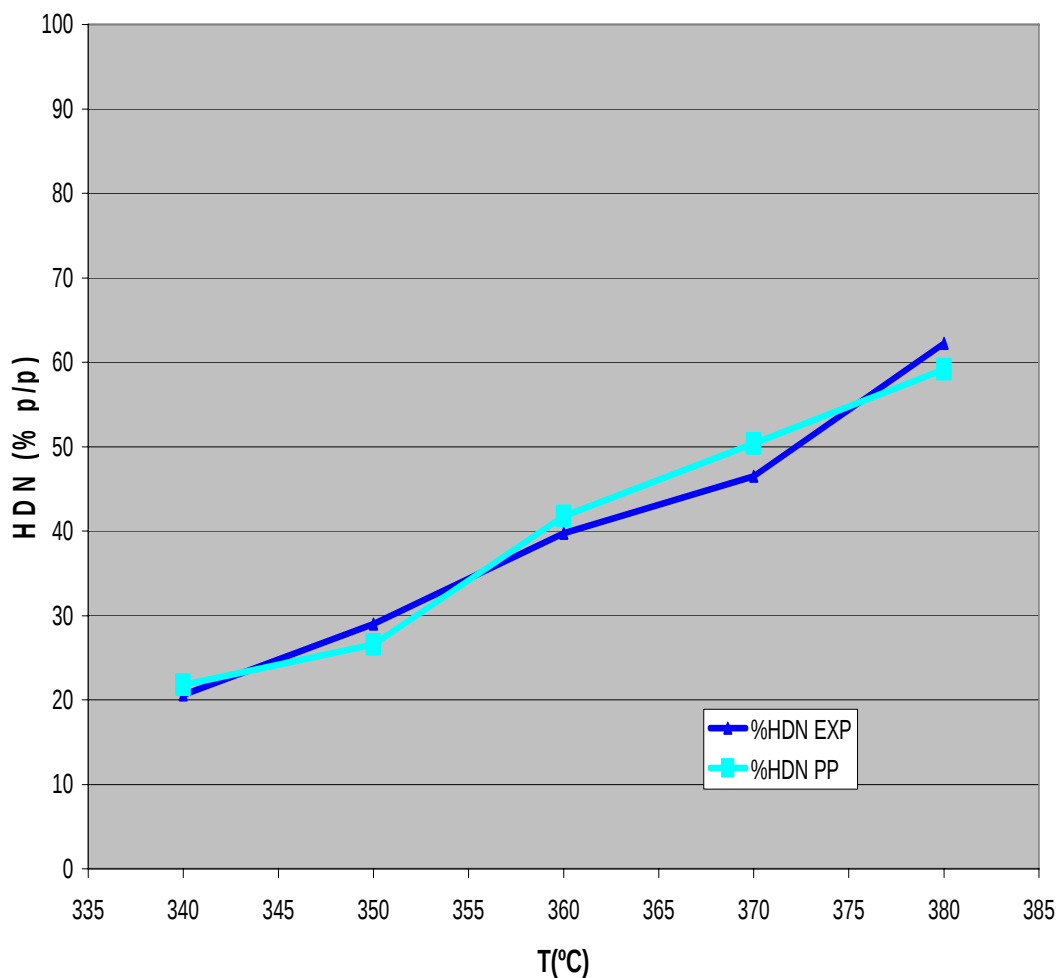


Figura 22.- Comparación de los resultados de HDN con respecto a la temperatura obtenidos en planta piloto y en la simulación.

A la hora de hacer el ajuste de los parámetros cinéticos de las reacciones de HDN, se consideraron los resultados locales de planta piloto para nitrogenados básicos y no básicos, facilitados por el Departamento de Química Analítica. Haberlos tomado en

cuenta, se considera una ventaja importante con respecto al ajuste de HDS, ya que para este último, no se disponía de análisis detallados de azufre. Esto, aunque aumentó el grado de dificultad del ajuste de HDN lo hizo más representativo del comportamiento real.

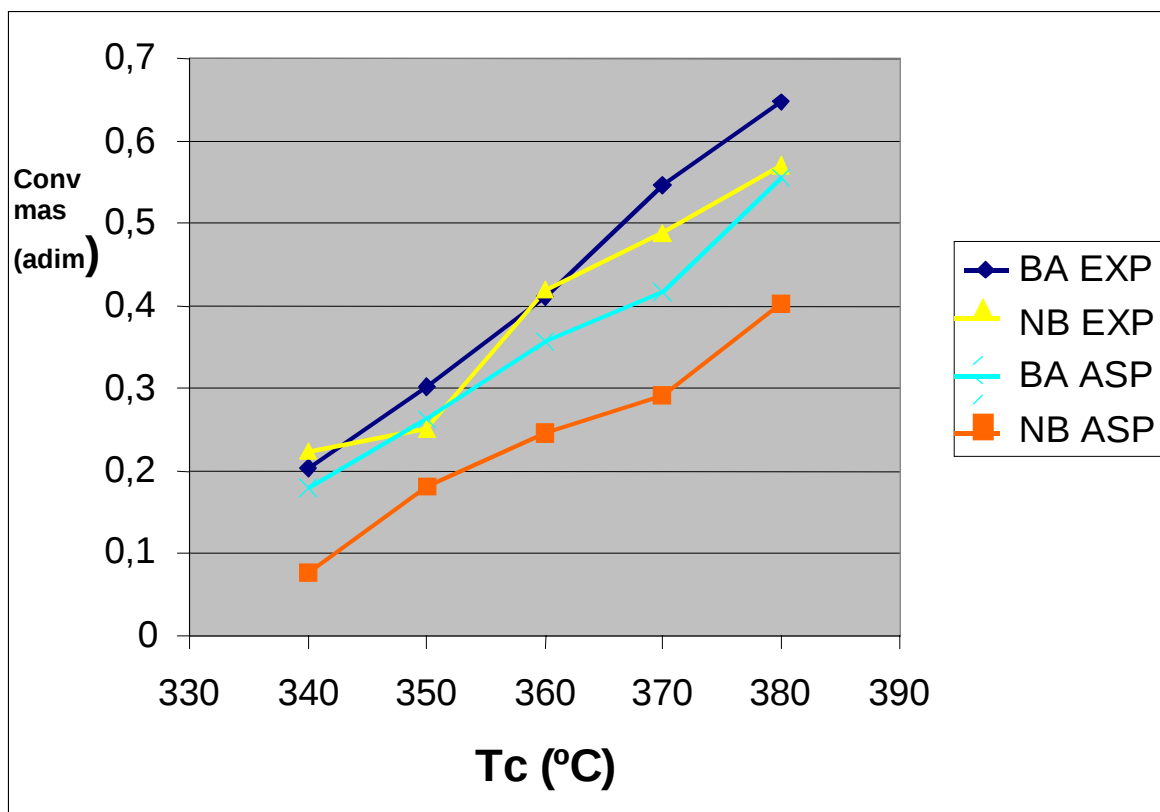


Figura 23.-Comparación de las conversiones másicas de los compuestos tipos propuestos para el modelo en HDN con las obtenidas en planta piloto.

Como puede apreciarse en la figura 23, los resultados en planta piloto para los nitrogenados básicos y los no básicos presentan reactividades muy similares, inclusive en las corridas realizadas a 340 y 360 °C, la conversión de los compuestos no básicos es mayor a la de los compuestos básicos. Este comportamiento no correspondiente a lo reportado por Bej et al (2001) y Kwak et al (1994), puede tener su explicación en lo descrito por [15] y especificado en la sección 4.3.2, referente a que: las reacciones de HDN ocurren a través de mecanismos complejos que

involucran un gran número de especies intermedias con diferentes reactividades y grados de adsorción.

Sin embargo la dificultad del ajuste de HDN en Aspen Plus 11.1, radicó en que al hacer que las tendencias de los compuestos tipo, básicos y no básicos reprodujeran los resultados obtenidos en planta piloto, el ajuste global no presentó una tendencia creciente en función de la temperatura, sino que para una de las temperaturas menores a 380°C se obtenía un mayor porcentaje de HDN, es decir un comportamiento muy irregular e inaceptable.

No obstante a lo explicado, se consideró el comportamiento mostrado en la figura 23 como válido, ya que como se dijo anteriormente Bej et al (2001) y Kwak et al (1994) reportan que los valores de la tasa de reacción aparente para la conversión de los compuestos nitrogenados no básicos hacia básicos, son mucho más bajos que los de la reacción de los nitrogenados básicos, siendo esta última fundamental en la eliminación de los átomos de nitrógeno.

También es de interés notar que los valores de la tasa aparente de reacción de la conversión de nitrogenados no básicos hacia básicos se parece en gran medida a la remoción de nitrógeno total, cosa que se ve reflejada en la figura 23 donde la conversión del compuesto no básico se comporta de la misma manera a la conversión total mostrada en la figura 22.

Entonces de acuerdo al análisis previo, se puede que el ajuste de los parámetros cinéticos de HDN aunque no representa de manera exacta el comportamiento registrado en planta piloto, muestra tendencias similares que se pueden considerar como válidas, ya que con éstas el grado de desnitrogenación total obtenido es el esperado. El comportamiento observado, puede haberse debido a que se condicionó a la forma básica del nitrogenado Nitro1, a ser muy reactiva en HDN al asignársele un valor muy bajo de E_a (21,1). Ver tabla 6.4.

6.3) *Ajuste Cinético de las reacciones de HDA:*

A continuación se presentan los resultados del ajuste de los parámetros cinéticos, de las reacciones de desaromatización de los compuestos tipos considerados, para modelar el comportamiento observado en planta piloto. Los parámetros cinéticos presentados en la Tabla 6.6, son aquellos con los cuáles se obtuvieron resultados de HDA con mínimo error entre la simulación en Aspen Plus 11.1 y la data resultante de planta piloto:

Tabla 6.6.- Resultados del ajuste de los parámetros cinéticos de las reacciones de HDA

	Ea (kcal/mol)	Ko(m⁶/kmol*kcat*s)
MON D	49,416	1,26E+06
MON I	55,585	1,52E+10

Los parámetros cinéticos de la ecuación de Arrhenius supuestos para reproducir el comportamiento de las reacciones inversas de los compuestos monoaromáticos son considerablemente altos en comparación a los supuestos para las reacciones directas. Esto se considera correcto, ya que, es esta diferencia, sobre todo en las *Ea*, la que a mayores temperaturas de reacción, creará el desplazamiento del equilibrio termodinámico hacia la deshidrogenación, tal como lo reportan, Ho et al (1993) y Girgis, Gates (1991).

Los valores de los parámetros cinéticos mostrados en la tabla 6.6, asignados dentro de la simulación a las reacciones de HDA producen los siguientes resultados:

Tabla 6.7.- Resultados del ajuste de los parámetros cinéticos de las reacciones de HDA.

T (°C)	340	350	360	370	380
%HDA EXP	8,5	12,6	13,2	13,0	15,2
%HDA ASPEN	7,0	9,4	11,7	13,1	15,8
ERROR S2%	18,2	25,3	11,1	0,5	4,1

Los niveles de error obtenidos para las tres primeras temperaturas de corrida son mayores a los que se planteó obtener en este trabajo de tesis, pero como se explicará más adelante este ajuste de parámetros cinéticos puede ser considerado como aceptable.

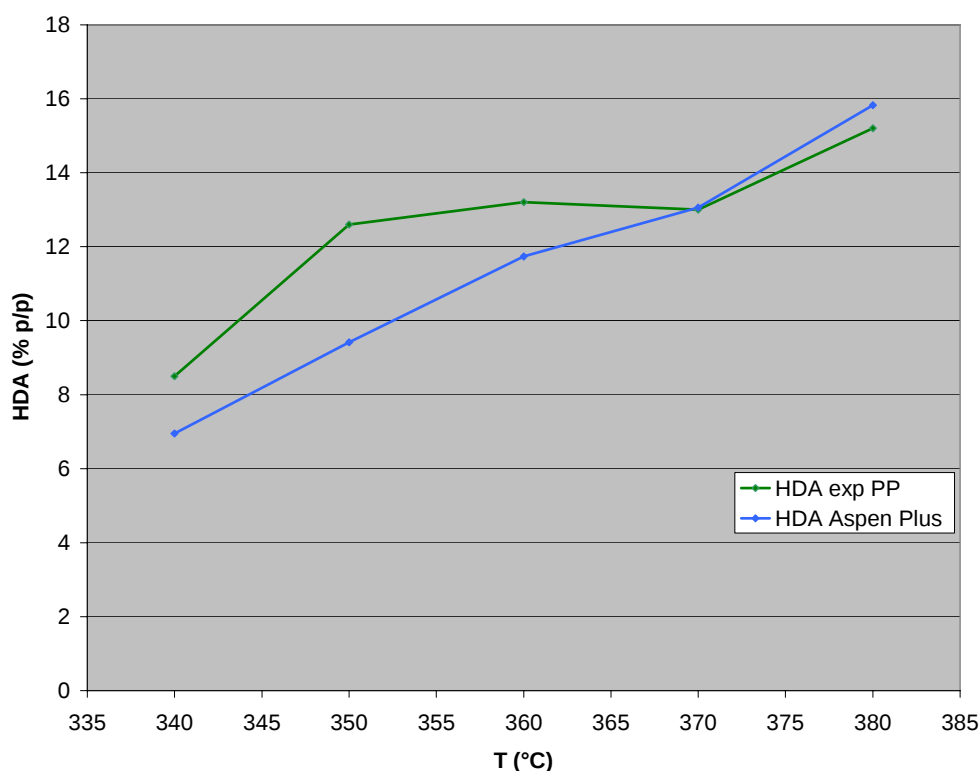


Figura 24.- Comparación de los resultados de HDA con respecto a la temperatura obtenidos en planta piloto y en la simulación.

Los resultados obtenidos en la planta piloto para el porcentaje de HDA no tienen una tendencia creciente y uniforme con respecto a la temperatura, por el contrario estos muestran una tendencia fluctuante, lo cual causó que, para la función objetivo del ajuste de los parámetros cinéticos de HDA no se pudiese hallar valores mínimos que estuviesen acordes con lo planteado para las reacciones de HDS y HDN.

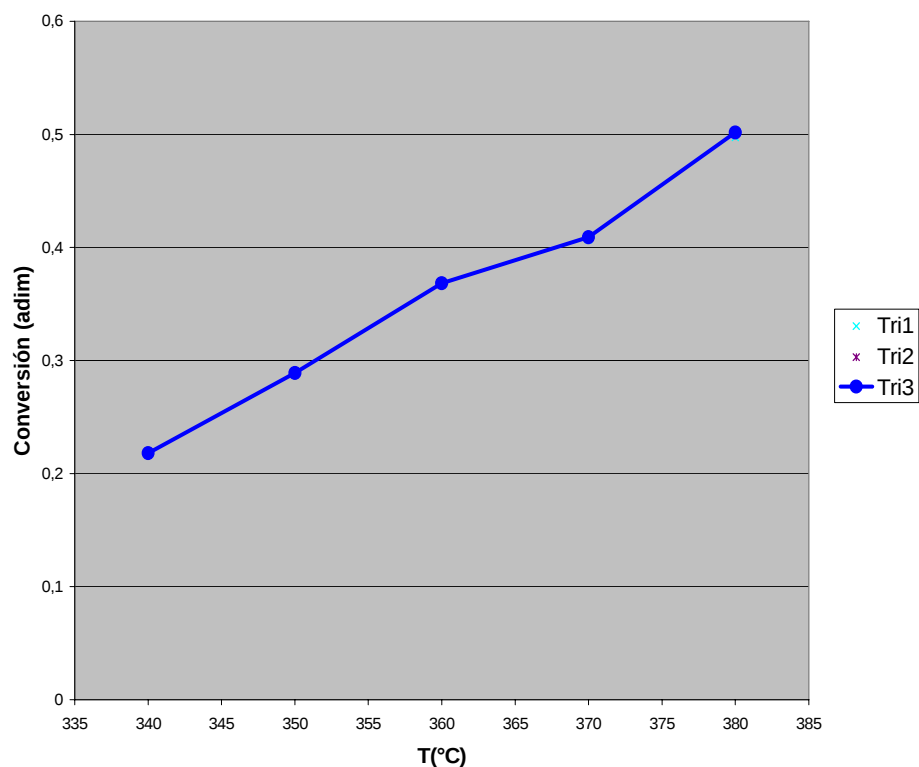


Figura 25.- Conversiones másicas compuestos monoaromáticos con respecto a la temperatura de operación.

El comportamiento mostrado por los resultados de planta piloto en la figura 24, pudo haberse causado debido a factores diversos como por ejemplo, cambios en los mecanismos de reacción de los complejos compuestos aromáticos presentes en la fracción de VGO durante el proceso isotérmico.

Como se explicó en la sección 5.5.4 de la metodología, el ajuste de HDA se realizó de una manera simplificada por lo que el comportamiento del sistema de reacciones de HDA mostrado en la figura 24, ya que en él se consideró al conjunto de compuestos aromáticos como uno sólo, al suponer para ellos un solo valor de E_a y de K_o . Aunque estas consideraciones para efectos de estudios específicos del comportamiento de las reacciones de desaromatización de hidrocarburos, no son correctas, para los efectos que de este trabajo resultan válidas, ya que, la necesidad de realizar el ajuste de los valores de HDA radicó, en la realización del balance de energía a partir de dicho parámetro. Por lo tanto, se consideran los resultados del ajuste de HDA como aceptables.

6.4) Resultados del ajuste del balance de energía.

Como se mencionó en la sección 5.6 de la metodología, el planteamiento original del presente trabajo con respecto al balance de energía, era el de desarrollar una correlación empírica a partir de data de la unidad comercial de la refinería, con la cual calcular la temperatura de salida del producto del reactor. Dicha correlación se desarrolló de la manera descrita en la sección 5.8 de la metodología. Los resultados preliminares obtenidos a partir de ésta, presentaron un muy alto nivel de error, por lo que fueron descartados.

Los errores producidos por la correlación desarrollada con data de la refinería se derivan de las marcadas diferencias existentes entre el proceso llevado a cabo en planta piloto y desarrollado a escala industrial. Estas diferencias radican principalmente en el hecho de que, en una unidad comercial de hidrotratamiento, la temperatura de la corriente de producto, depende en gran medida de la fluidodinámica, de las inyecciones de corrientes de hidrógeno fresco a los reactores (“quenches”), de la adiabaticidad de las unidades, entre otros muchos factores. Para llegar a conocer y modelar de una forma adecuada estas diferencias se necesita hacer previamente estudios detallados de escalamiento.

Otro factor que origina estas diferencias entre planta piloto y la unidad comercial radica en el contacto incompleto entre el catalizador y las fases reaccionantes que se produce en planta piloto, lo cual, es un clásico problema que puede producir un mal funcionamiento de la unidad de HDT.

Por otra parte, es conocido que en planta piloto las muestras de catalizador comercial y las cargas reales son utilizadas sin modificaciones, por lo que la relación entre la longitud del reactor de escala piloto y el diámetro de partícula de catalizador es bastante bajo comparado al del reactor comercial. Esto conlleva a que bajas velocidades de líquido sean utilizadas en reactores escala piloto para igualar o aproximar los valores de LHSV de las plantas comerciales según lo reportado por Chowdhury et al (2002).

Como se explicó en la sección 5.6 de la Metodología, los calores de formación reportados por el simulador mediante el método Joback modelaron un comportamiento erróneo del reactor RPLUG bajo configuración adiabática. Según lo estudiado por Sie (1991), dicho método puede ser una alternativa aunque conduzca generalmente a desviaciones superiores. Para sustancias formadas por moléculas orgánicas de dimensiones apreciables, es recomendable la utilización de otros métodos como el de Constantinou y Gani, ya que el método de Joback parece ser de todos, el menos riguroso en estos casos.

Aunado a esto, podría también decirse que si bien los compuestos tipos considerados en el presente modelo, resultaron útiles para modelar los fenómenos ligados al balance de materia, sus moléculas podrían no ser las más representativas para el balance de energía. Por lo tanto, se basó dicho balance en meras suposiciones numéricas para ajustar el comportamiento y obtener valores de ΔT dentro del rango normalmente obtenido en la unidad industrial.

Los calores de formación ajustados se muestran en el apéndice A-7.

Como se dijo en la sección 5.6 de la metodología, se realizó una tabla comparativa de los resultados obtenidos del balance de energía, con los datos generados por las Ec 5.6.1 y 5.6.2. En la tabla 6.8 se muestran las diferencias de temperatura obtenidas dentro de la simulación en los denominados reactores RPLUG en su configuración adiabática:

Tabla 6.8.- Resultados de la diferencias de temperaturas obtenidas del balance de energía

HDS (%)	DT (°C)	DT1 (°C)	DT2 (°C)	S1	S2
89,07	30,59	30,18	31,49	0,46	0,99
90,27	31,42	30,41	31,95	0,21	1,50
90,24	32,15	30,40	31,94	0,21	1,49
90,10	31,25	30,38	31,88	0,24	1,43
90,52	31,43	30,46	32,04	0,15	1,61
89,75	30,32	30,31	31,75	0,32	1,28
90,65	31,30	30,48	32,09	0,13	1,66
90,37	30,85	30,43	31,99	0,18	1,55
90,25	30,83	30,41	31,94	0,21	1,49
90,69	30,42	30,49	32,10	0,12	1,68
89,88	30,31	30,34	31,80	0,29	1,34
90,86	30,58	30,52	32,17	0,08	1,75
90,97	31,02	30,54	32,21	0,06	1,80
90,53	30,56	30,46	32,05	0,15	1,61
90,79	29,52	30,51	32,15	0,10	1,72
89,60	29,56	30,28	31,69	0,35	1,22
90,90	29,41	30,53	32,19	0,07	1,77
91,03	30,33	30,55	32,24	0,04	1,83
82,75	28,92	28,98	29,09	1,79	1,67
90,86	28,58	30,52	32,17	0,08	1,75

Las ecuaciones 5.6.1 y 5.6.2, al no considerar dentro de sus estructuras, las principales variables de operación (PPH₂, LHSV, (H₂/C)), no incluyen los fenómenos de escalamiento, fundamentalmente ligados a la fluidodinámica dentro del reactor, por lo que se pueden considerar como válidas, ya que sólo estas han sido utilizadas para comparar los valores obtenidos de las diferencias de temperaturas para porcentajes de HDS entre 80 y 90 por ciento aproximadamente.

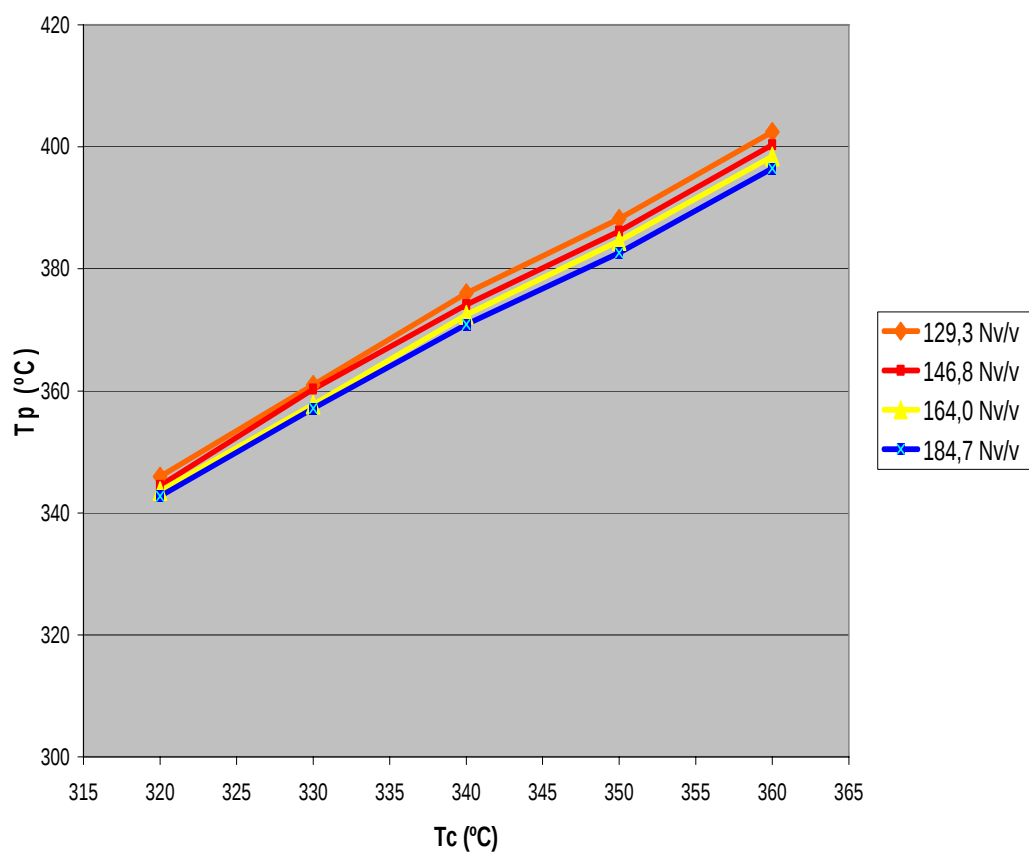


Figura 26.- Resultados de la temperatura de producto en función de la temperatura de entrada. LHSV=1,1 h⁻¹, P=880 psia.

En la figura 26, se puede observar que la relación hidrógeno carga, tiene una influencia sobre la temperatura de la corriente producto de los reactores adiabáticos, que se puede considerar no despreciable pero aceptable, ya que no llega a diferenciarse por más de un 1,5%. Este pequeño valor de desviación representa una diferencia de 6°C, la cual se considera no significativa teniendo en cuenta que para valores más altos de la relación hidrógeno-carga, la velocidad espacial aumenta, causando que se obtengan menores valores de la T_p . Al alimentarse hidrógeno en exceso se asegura que la selectividad en las reacciones de hidrogenación no afecta en ninguno de los comportamientos observados.

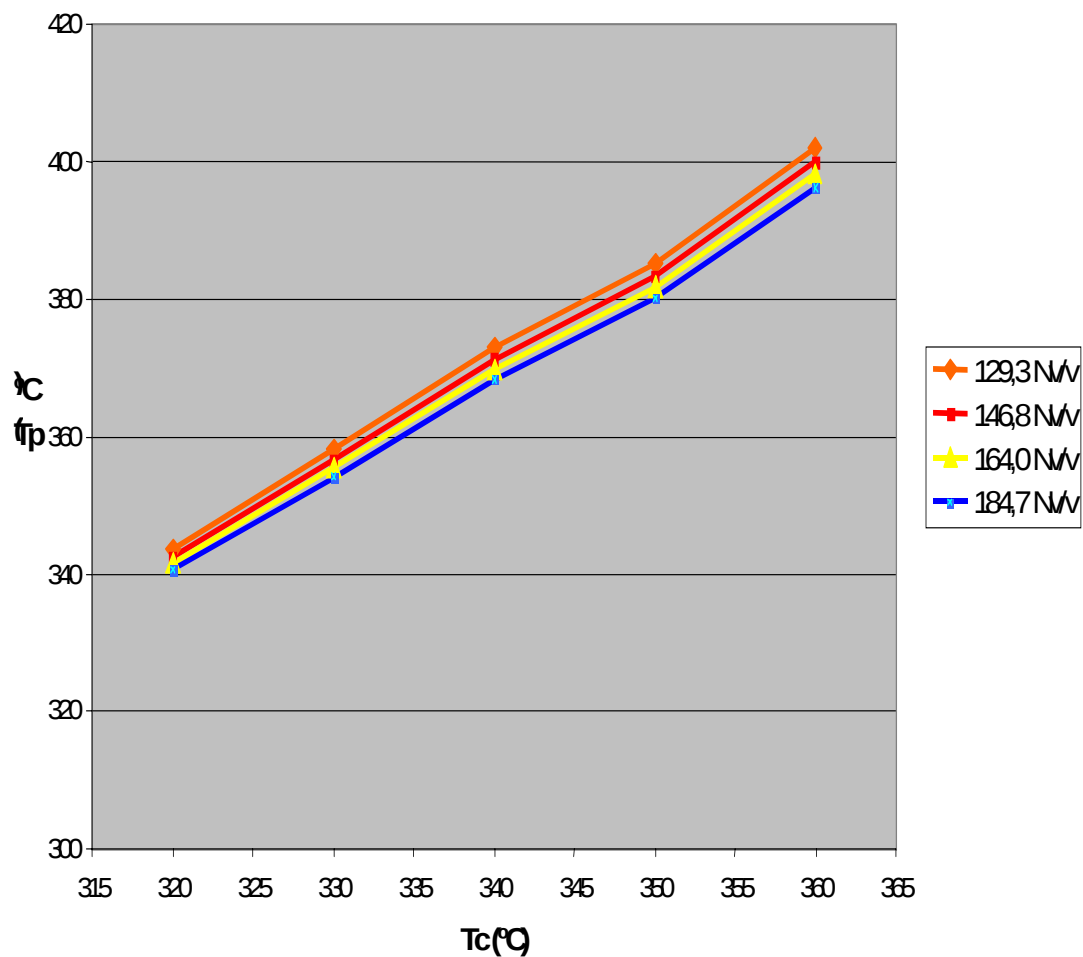


Figura 27.- Resultados de la temperatura de producto en función de la temperatura de entrada. LHSV=1,1 h⁻¹, P=770 psia.

Al comparar las figuras 26, 27 y 28, se evidencia que para las distintas condiciones de presión y velocidad espacial consideradas durante la generación de data adiabática, las variaciones de la relación de hidrógeno-carga tienen cierta influencia, sobre las temperaturas de la corriente de salida, lo cual concuerda con lo reportado en el marco teórico.

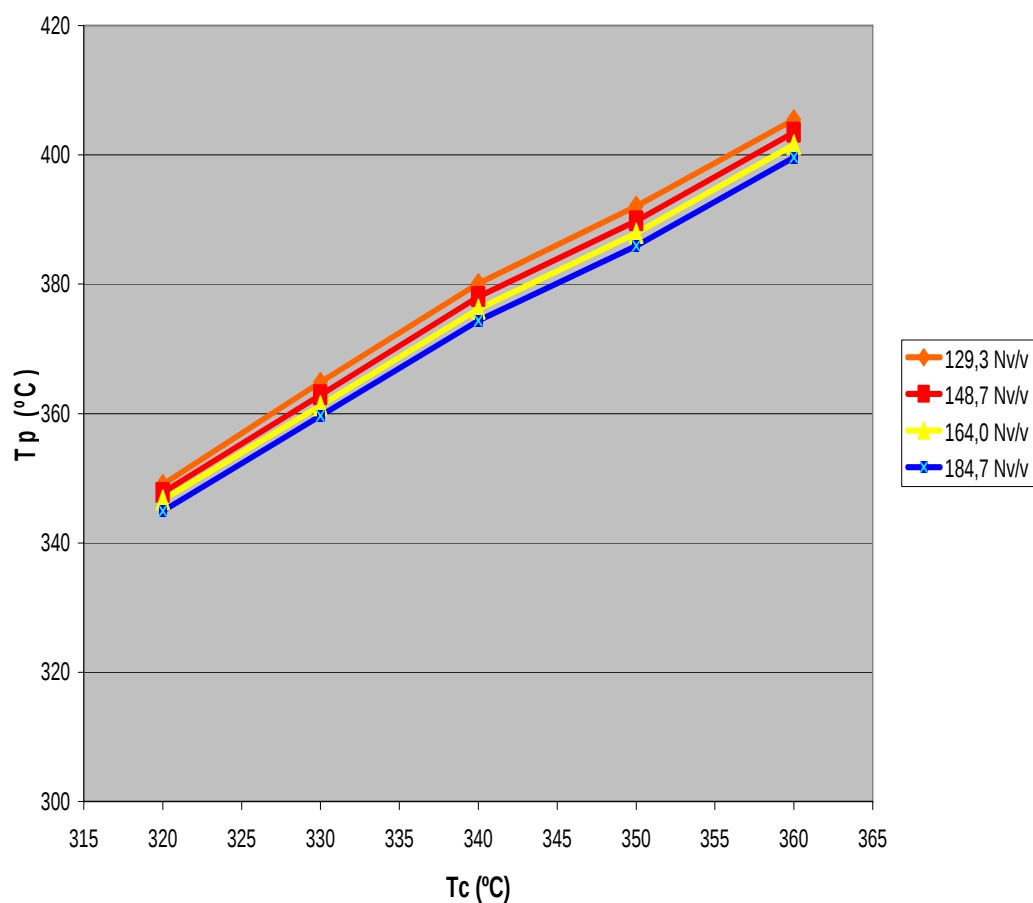


Figura 28.- Resultados de la temperatura de producto en función de la temperatura de entrada. LHSV=0,8 h⁻¹, P=770 psia.

Para variaciones en la velocidad espacial los resultados se pueden considerar como satisfactorios ya que a medida que aumenta dicho parámetro se obtienen mayores valores de la temperatura de producto lo cual concuerda con lo reportado por Gary y Handwerk (1984) y Korsten et al (1996). Las tendencias mostradas en la figura 29 son correctas, sin embargo no puede aceptarse el hecho de que para dos valores distintos de velocidad espacial (0,6; 0,8; 1,1 h⁻¹), se obtengan valores cercanos de la temperatura de producto para distintos valores de la relación hidrógeno carga. Ver apéndice A-13. Dado este comportamiento se considera que el modelo es sensible a cambios de dicha variable.

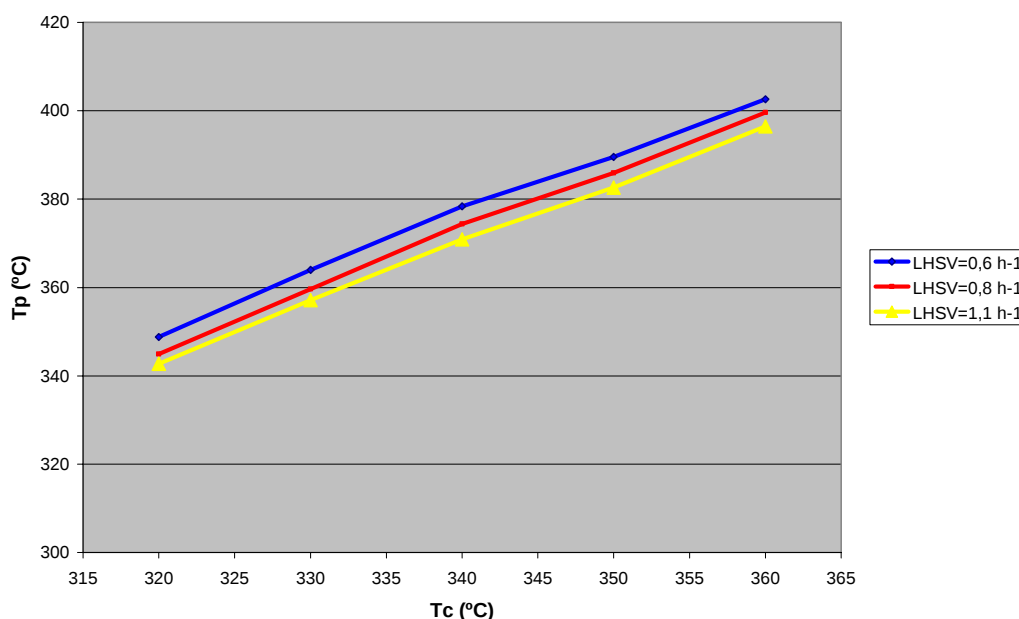


Figura 29.- Resultados de la temperatura de producto en función de la temperatura de entrada a 880 psia de presión y una relación de hidrógeno carga de 184,7 Nv/v.

6.5) Resultados de la Generación de Data Adiabática:

En esta sección se presentan y analizan los resultados obtenidos de la data semiempírica generada a partir del ajuste cinético realizado. Dicha data, se obtuvo realizando variaciones de las diferentes condiciones de operación para cada corrida en el simulador; tal y como se explicó previamente en la sección 5.6 de la metodología.

De todo el conjunto de datos de corriente de producto obtenidos, para las 120 corridas realizadas con el simulador Aspen Plus 11.1, se hizo una selección de basada en los comportamientos normales de las unidades de HDT explicados en el Marco Teórico, de manera de poder realizar el análisis del comportamiento del modelo ajustado, a las diferentes condiciones de operación, mediante los gráficos que se muestran a continuación:

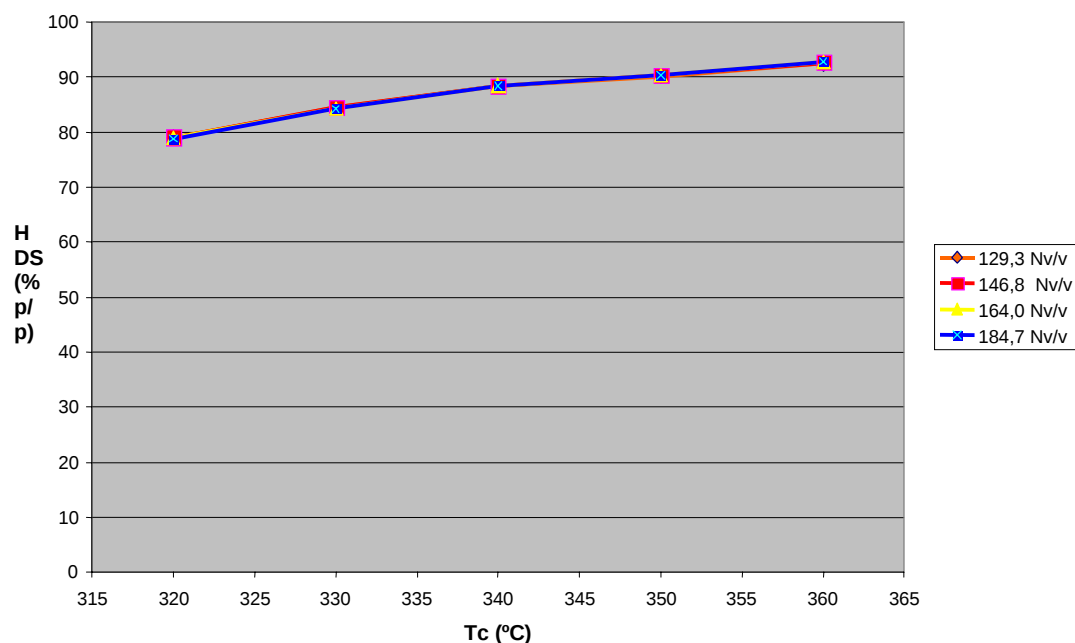


Figura 30.-Porcentaje de HDS en función de la temperatura de entrada variaciones de (H₂/C). LHSV=1,1 h⁻¹, P=770psi.

La tendencia contenida en el gráfico de la figura 30 muestra un comportamiento regular y uniforme del porcentaje de HDS en función de la temperatura de entrada, a diferentes valores de la relación hidrógeno carga. Al mantener constantes los valores de presión, velocidad espacial y temperatura, y variando la relación hidrógeno carga en el simulador, se deben obtener niveles iguales de HDS, lo cual se ve reflejado en la figura 31.

Lo mostrado en el gráfico de la figura 30, concuerda con lo reportado por Gary y Handwerk (1984) y Rodríguez, Ancheyta (2003), ya que, para los cuatros valores distintos de la (H₂/C) introducidos al simulador Aspen Plus 11.1, se obtuvieron niveles de HDS muy cercanos para cada una de las cinco temperaturas de corrida.

Al restringir el recorrido de la escala del gráfico mostrado en la figura 31 se obtiene el gráfico mostrado en el Apéndice B-4. En dicha figura, se puede apreciar una tendencia fluctuante del porcentaje de HDS con respecto a (H₂/C). Estas

fluctuaciones para el efecto del estudio se consideraron despreciables ya que son menores al 1% y acordes a lo observado en los gráficos de las figuras 26 y 27 por lo tanto, el comportamiento se puede considerar como el esperado.

Por otra parte, cabe destacar que los valores de corrida de la relación de hidrógeno carga, utilizados en la generación de la data semi-empírica, al ser valores normales de operación, representaron un exceso de hidrógeno en la alimentación al reactor de al menos 50% en peso, por lo que ninguna reacción debería verse afectada por efectos de selectividad del catalizador, que impidiese el desarrollo de alguna reacción de hidrogenación.

Como se verá próximamente al comparar las tendencias de las figuras 30 y 31, la dependencia del modelo en HDS en cuanto a la presión es acorde a lo explicado en la sección 4.2, dado que, para valores más altos de presión se obtienen mayores niveles de desulfuración en la simulación.

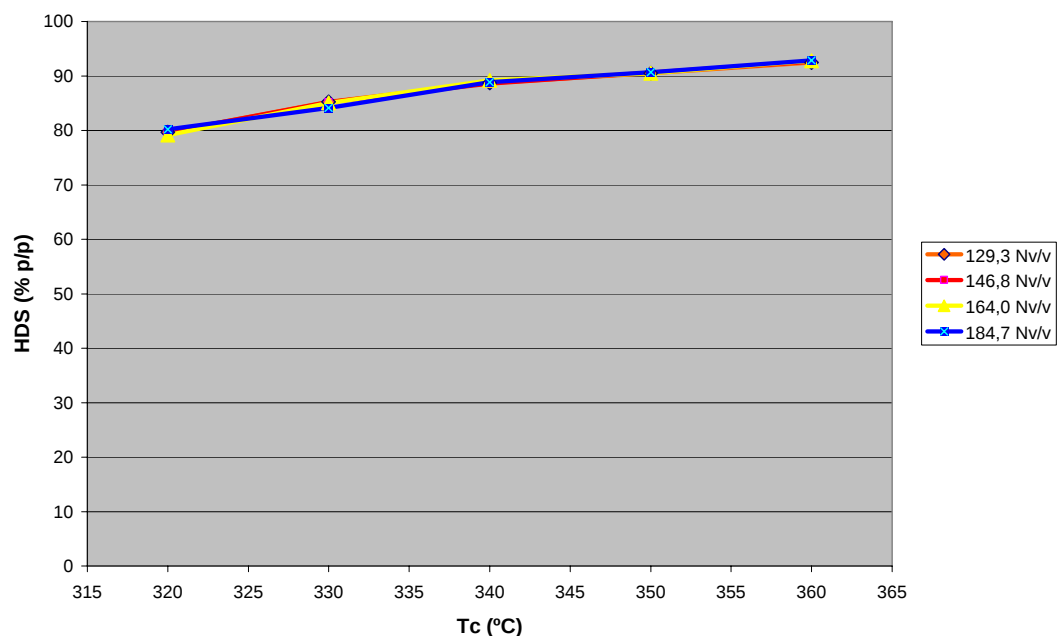


Figura 31.-Porcentaje de HDS en función de la temperatura de entrada para variaciones de (H₂/C). LHSV=1,1 h⁻¹, P=880psi.

La tendencia mostrada en el gráfico de la figura 31 muestra un comportamiento regular y uniforme del porcentaje de HDS en función de la temperatura de entrada, a diferentes valores de la relación hidrógeno carga , lo cual concuerda con lo reportado por Gary y Handwerk (1984). Al igual que para 770 psia, a 880 psia de presión, se puede decir que se obtuvieron valores iguales de porcentajes de HDS con respecto a la temperatura de entrada, según lo analizado y explicado previamente.

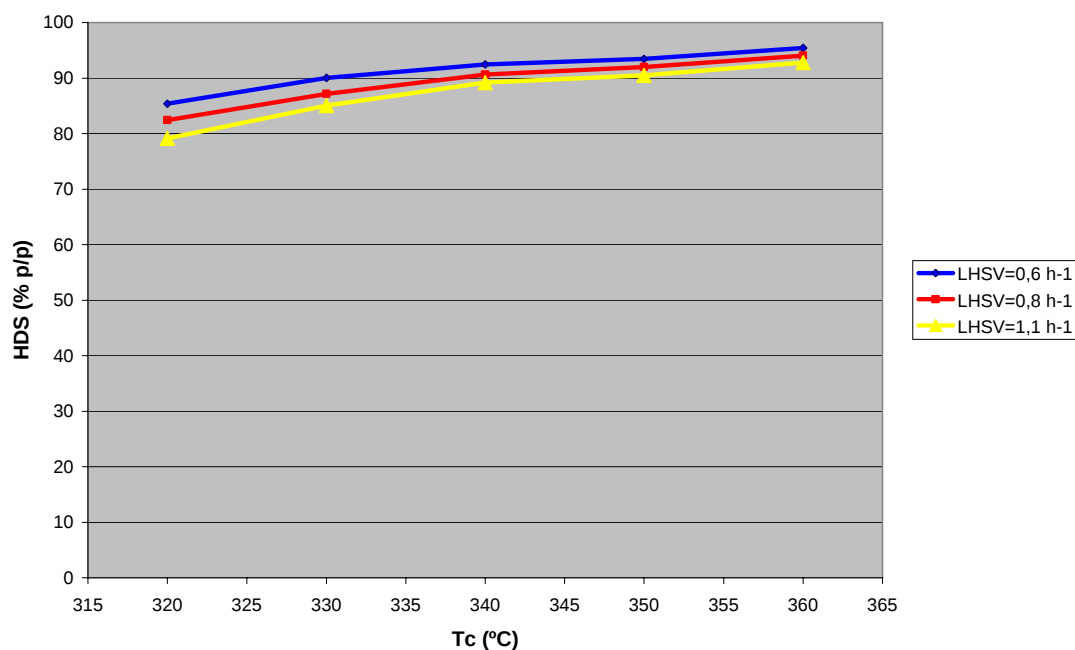


Figura 32.- Porcentaje de HDS en función de la temperatura de entrada. P=880 psi. y
(H₂/C)=164,0 Nv/v

En la figura 32, se puede ver el gráfico del porcentaje de HDS en función de la temperatura de la corriente de entrada al reactor para distintos valores de la velocidad espacial. Éste, se realizó de esta manera porque dentro del rango de las temperaturas de entrada consideradas, nunca se tendrán valores iguales de la temperatura de salida para distintos valores de dicho parámetro, dado que, tal como se explicó en la sección anterior, la diferencia de temperatura tiende a incrementarse al aumentar la temperatura de la carga. Ver apéndice A-13.

Como se vio en la sección 5.2 del marco teórico, a menor velocidad espacial se tendrá un mayor tiempo de residencia dentro del lecho catalítico, lo que implica un mayor grado de reacción tanto en HDS como en HDN y HDA. Por lo tanto, el comportamiento mostrado en la figura 32 es el esperado. A la hora de este análisis se considera como un error, haber considerado a la velocidad espacial con un solo decimal. El grado en que esta variable influye en el desenvolvimiento del proceso es considerablemente alto, dado que los flujos alimentados al reactor, varían en gran proporción para valores de LHSV que sólo se diferencien por centésimas, como puede verse en la tabla 6.9:

Tabla 6.9.- Valores de flujos alimentados al reactor RPLUG para distintos valores de LHSV.

LHSV (h-1)	1,10	1,15	1,19
Flujo Carga VGO (g/hr)	155,50	162,56	168,22
Flujo Carga H2 (g/hr)	4,21	4,39	4,55

Entonces el error que esto conlleva para los flujos másicos de alimentación, podría llegar hasta alrededor del 8%, lo cual repercute como es de esperarse, en los resultados obtenidos de la data generada, causando comportamientos como el mostrado en las figuras 26, 27 y 28.

El otro factor aun más importante radica en no haber realizado otras experiencias en planta piloto en donde se consideraran otros valores de velocidad espacial y de relación hidrógeno carga. Si se hubiesen realizado experiencias en planta piloto para la misma fracción de VGO a diferentes valores de dichas variables de operación, se hubiesen ajustado los parámetros cinéticos dentro de la simulación en Aspen Plus 11.1, de manera que éstos presentasen un mínimo error con respecto a los resultados obtenidos en planta piloto.

A continuación se muestran los resultados obtenidos de HDN para distintos valores de la relación hidrógeno carga:

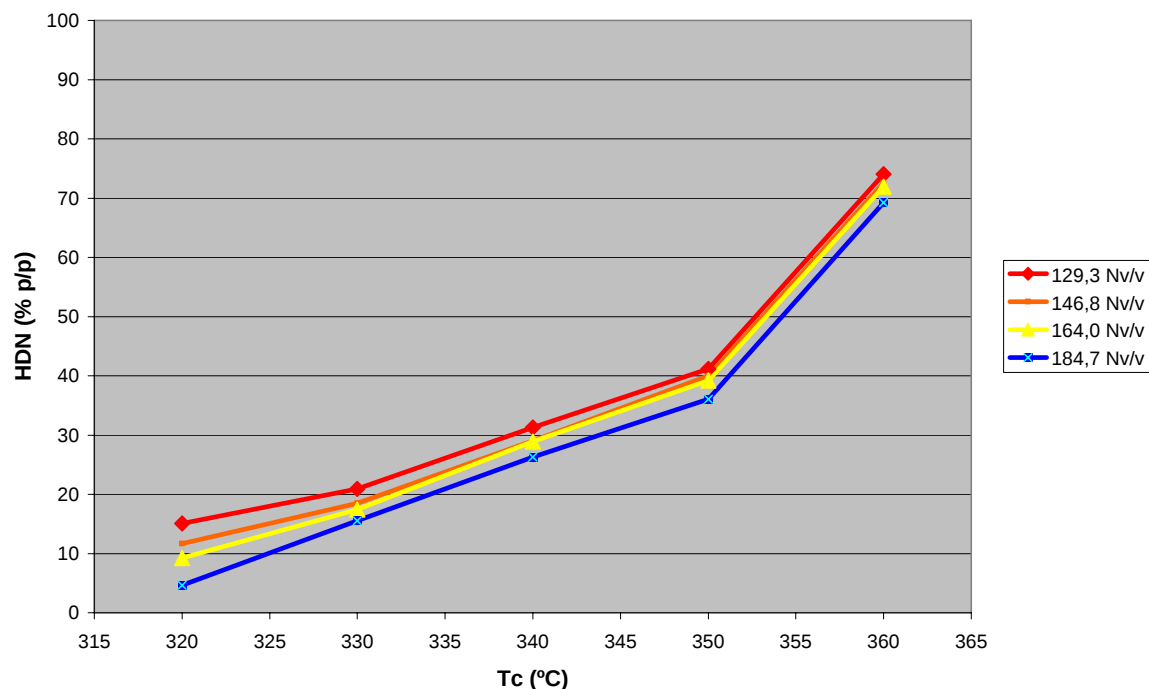


Figura 33.-Porcentaje de HDN en función de la temperatura de entrada varias (H₂/C). LHSV=1,1 h⁻¹, P=770psi.

En el gráfico mostrado en la Figura 33, se puede observar que el grado de sensibilidad que presenta el modelo en HDN para cambios en la relación hidrógeno-carga una presión de 770 psi y LHSV=1,1 h⁻¹ es mayor al obtenido para HDS. De aquí se deduce que, el mecanismo de ley de la potencia es más sensible a cambios de temperatura que el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Como se verá mejor evidenciado más adelante, el mecanismo propuesto para el ajuste HDN, lo hace mucho menos flexible en comparación al de HDS.

Según lo estudiado por Rodríguez, Ancheyta (2003), los modelos de HDN son siempre más sensibles que los de HDS. Esto se corroboró durante la realización del ajuste de HDN, el cual fue muy complicado, ya que, el modelo generaba tendencias fluctuantes de HDN con respecto a la temperatura isotérmica para pequeñas variaciones en los valores de los parámetros cinéticos. Aparte de la

sensibilidad del mecanismo de la ley de la potencia, pudiese no haber sido práctico la representación del equilibrio entre los nitrogenados no básicos y su forma básica dentro del simulador Aspen Plus 11.1, ya que mientras menos compuestos tipos y reacciones de HDN, se hubiesen obtenido tendencias más estables frente a las variaciones de condiciones de operación.

35

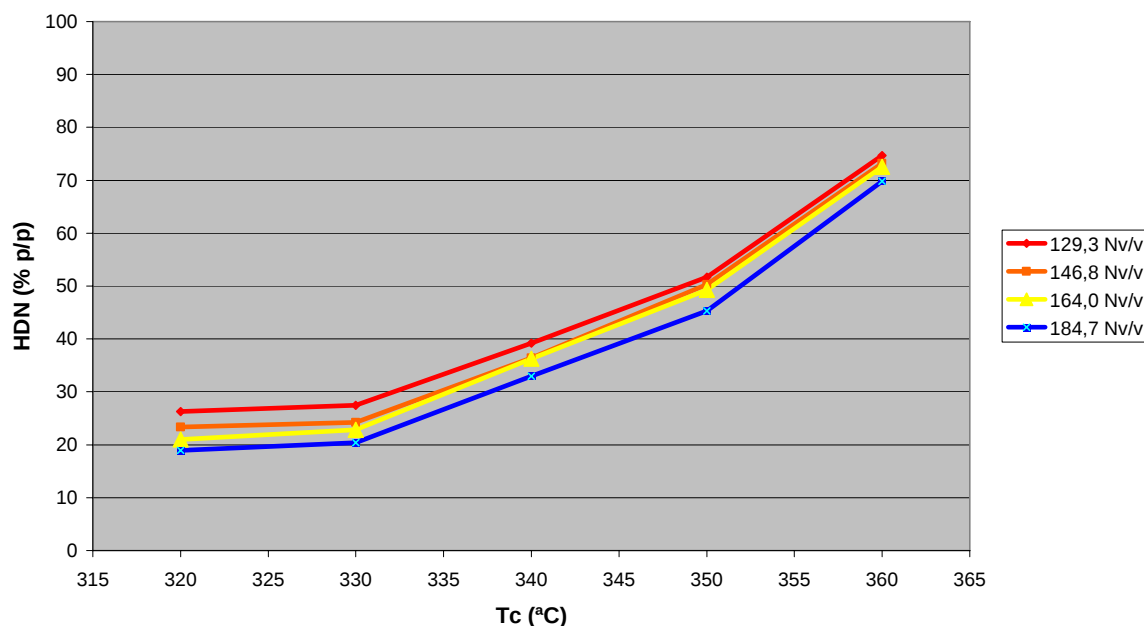


Figura 34.-Porcentaje de HDN en función de la temperatura de entrada varias (H₂/C). LHSV=1,1 h⁻¹, P=880psi.

Al comparar los gráficos de las figuras 33 y 34, se denotan dos tendencias distintas del porcentaje de HDN con respecto a la T_c para distintos valores de la (H₂/C). Entre las corrientes de producto obtenidas para las alimentaciones de 330 a 360 °C existen diferencias acordes a lo explicado en la sección 4.2.1 del marco teórico.

No obstante, los porcentajes de HDN obtenidos para T_c=320°C a 880psi son muy elevados en comparación a los de la figura 33. Este comportamiento tiene su explicación, en que las temperaturas isotérmicas equivalentes (EIT) obtenidas en

estas corridas en configuración adiabática, están alrededor de los 335°C. (Ver apéndice A-5). Esto significa que son menores a 340°C y por lo tanto se encuentran fuera del rango del ajuste cinético llevado a cabo entre 340 y 380°C. Es por esto que se produce esta imparidad, donde los resultados obtenidos a 770psi son más acordes con la tendencia mostrada hallados dentro del citado rango (Tc 330-340-350°C). Este comportamiento es normal ya que el perfil de temperaturas en los reactores adiabáticos ajustados produce una *EIT* que esta fuera del rango estudiado, lo importante es notar que a diferencia de lo observado para HDS, para HDN el modelo riguroso no es aplicable a *EIT* que no se encuentren entre 340 y 380°C.

Los valores de HDN obtenidos para Tc=360°C, resultan casi iguales para las corridas llevadas a cabo a 770 y a 880 psia. Esto se produjo porque de la misma manera que con lo sucedido para Tc=320°C, las EIT obtenidas en estas corridas se escapan del rango de temperaturas isotérmicas a las que se realizó el ajuste, ya que dichas EIT están alrededor de los 385°C.

A diferencia de lo visto en el gráfico de la figura 31 (HDS), para el porcentaje de HDN (figuras 33 y 34) con respecto a la temperatura de carga, se aprecia que si existe una dependencia de dicho parámetro en función de la relación hidrógeno carga. Esta dependencia muestra un comportamiento que no se corresponde con lo reportado Gary y Handwerk (1984) y Rodríguez, Ancheyta (2003) ; ya que, dentro de la ecuación cinética propuesta para el mecanismo de ley de la potencia, el factor correspondiente a la concentración de hidrógeno, de tener influencia dentro de la concentración final de HDN, esta debería ser contraria a la observada.

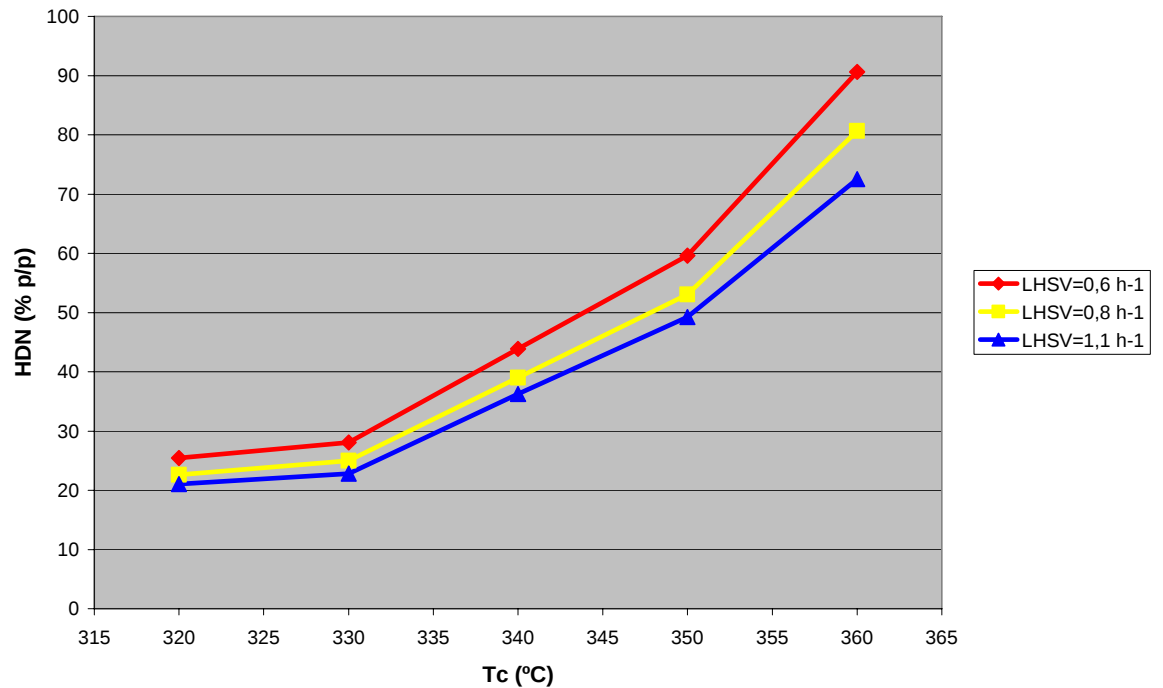


Figura 35.- Porcentaje de HDN en función de la temperatura de la carga a 880 psia y 164 Nv/v.

En el gráfico mostrado en la figura 35 se muestra las tendencias de HDN con respecto a la T_c , obtenidas para distintos valores de LHSV. Para este gráfico se aplica lo discutido para la figura 29, ya que están en estrecha relación. Para variaciones en la velocidad espacial los resultados se pueden considerar como satisfactorios ya que a medida que aumenta dicho parámetro se obtienen mayores niveles de HDN, lo cual concuerda con lo reportado por Bej et al (2001) y Kwak et al (1994). Las tendencias mostradas en la figura 35 son correctas, sin embargo no es aceptable el hecho de que para dos valores distintos de velocidad espacial, se obtengan valores cercanos de HDN a distintos valores de la relación hidrógeno carga. Dado este comportamiento se considera que el modelo es sensible a cambios de dicha variable.

Entonces de acuerdo a lo discutido y analizado para los figuras 33, 34 y 35 se puede decir que el modelo es sensible con respecto a HDN a variaciones de la relación hidrógeno carga. Esto se debe principalmente a que a la hora de realizar el ajuste de los parámetros cinéticos, no se disponía de data de corridas de HDT de VGO de planta piloto realizadas a distintos valores de relación hidrógeno carga.

Respecto a la T_c , debe verificarse que las temperaturas de alimentación y de producto sean tales que la EIT resultante, se encuentre entre 340 y 380°C, para considerar los resultados como válidos.

El modelo cinético resultó ser más sensible en HDN que HDS para distintas variaciones de las principales variables de operación, lo cual coincide con lo reportado por Rodríguez et al (2002), Rodríguez, Ancheyta (2003).

En resumen se puede decir que, la data generada no aportó al modelo la flexibilidad esperada, ya que como se analizó anteriormente el modelo demostró ser sensible a ciertos cambios en las principales condiciones de operación; lo que restringe su uso para realizar predicciones en cuanto a la operación del proceso de HDT de VGO con el catalizador “A”.

6.6) Resultados del desarrollo de correlaciones de estimación de producto:

A continuación se presentan las correlaciones de estimación de calidad de producto desarrolladas a partir de la data semiempírica generada, mediante el uso del modelo de simulación realizado en el programa Aspen Plus 11.1.

Ec 6.6.1- Correlación de estimación de azufre en el producto:

$$\frac{1}{Sp} = \left(\frac{1}{Sc} \right) + \left(\left(\frac{7,083 \times 10^8 \times 206,542}{LHSV^{1,1182}} \right) \right) \times (PPH_2)^{1,2906} \times \left(\frac{H_2}{C} \right)^{0,3887} \times EXP \left\{ \frac{-21771,8}{EIT} \right\}$$

$$S^2 = 410$$

$$EIT(K)$$

Ec 6.6.2- Correlación de estimación de nitrógeno en el producto:

$$\frac{1}{Np} = \left(\frac{1}{Nc} \right) + \left[\left(\left(\frac{7,083 \times 10^8 \times 206,542}{LHSV^{1,4322}} \right) \right) \times (PPH_2)^{0,28077} \times \left(\frac{H_2}{C} \right)^{0,2513} \times EXP \left\{ \frac{-9920,81}{EIT} \right\} \right] + 0,5905 \times (EIT)^0$$

$$S^2 = 710$$

$$EIT(^{\circ}C)$$

Ec.6.6.3.- Correlación de estimación del porcentaje de HDA:

$$HDA = 1,2931 \times \left[(PPH_2)^{0,198} \times 206,117 \times (23,84 + 0,0033 \times (Tc)) + 255,227 \times LN \left(\frac{-0,9279}{22,917 + 0,0033 \times (Tc)} \right) \right]$$

$$S^2 = 348$$

Ec 6.6.4.- Correlación de estimación de la temperatura de la corriente producto N°1:

$$Tp = Tc + 82,472 \times (LHSV)^{-0,1555} \times (PPH_2)^{0,1443} \times \left(\frac{H_2}{C} \right)^{0,0786} \times (HDA)^{0,1492}$$

$$S = 3,34$$

Ec 6.6.5.- Correlación de estimación de la temperatura de la corriente producto N°2:

$$Tp = Tc + 0,5282 \times (HDS)^{0,90615} + 1,7873 \times (HDA)^{0,1020} + 0,3355(HDN)^{0,6667}$$

$$S = 4,13$$

De acuerdo a lo observado en los resultados obtenidos en la generación de la data adiabática, la correlación de estimación de azufre en el producto se hizo de manera que las variables de proceso influyeran sobre cada uno de los parámetros a determinar, de acuerdo a lo reportado en la bibliografía Gary, Handwerk (1984) y Rodríguez, Ancheyta (2003). Para cumplir con esto, se tuvo que recurrir a el descarte de una pequeña parte de los datos generados durante el procedimiento de generación de data semiempírica. La data adiabática generada que no representara el comportamiento real de las unidades de hidrotratamiento fue por lo tanto descartada. Se prescindió entonces de los resultados obtenidos a $Tc=320^{\circ}C$, 164,0 y 184,7 Nv/v, así como también de los obtenidos a $Tc=360^{\circ}C$ y 770psia.

Dentro de las hojas de cálculo del programa Excel en donde se desarrolló cada una de las correlaciones de estimación de calidad de producto, se forzó a todos los exponentes de las correlaciones a que tuviesen valores mayores a cero, para obtener de esta manera un resultado que fuese representativo del comportamiento real de las unidades de HDT y no conductas contrarias.

En las correlaciones se refleja como se verá más adelante los siguientes lineamientos:

A mayor LHSV menor nivel de HDS, HDN y HDA; y menores valores de Tp.

A mayor PPH₂ mayor porcentaje de HDS, HDN y HDA; y mayores valores de Tp.

A mayor (H_2/C) mayor nivel de HDS, HDN y HDA; y mayores valores de T_p .

Cabe destacar entonces que la influencia que tienen sobre los parámetros a determinar cada una de estas variables no es la misma. De acuerdo al orden de influencia que éstas tienen sobre el resultado éstas se pueden ordenar de la siguiente manera: LHSV, PPH_2 y (H_2/C).

La influencia de la relación hidrógeno carga sobre estos parámetros, según lo reportado por Gary y Handwerk (1984), debe ser considerablemente baja. De acuerdo a esto, se puede ver que el exponente determinado para (H_2/C) en la correlación de estimación de azufre Ec 6.6.1 tiene un valor aceptable (0,3887), ya que el exponente del término de la PPH_2 es mucho mayor (1,2906). En cambio, para la correlación de nitrógeno en el producto Ec 6.6.2, se obtuvo un valor del exponente correspondiente a (H_2/C) (0,2513) de mayor influencia en HDN, comparándolo al de PPH_2 (0,2807). Esto determina que la relación hidrógeno carga tendrá una influencia sobre el porcentaje de HDN mucho mayor que sobre HDS, coincidiendo así con lo reportado en la sección 6.5 del presente análisis.

Los exponentes obtenidos para el término correspondiente a la velocidad espacial se consideran como adecuados dado que son mayores a uno, lo cual hace que esta variable tenga una mayor influencia sobre los parámetros a determinar en las correlaciones obtenidas, cumpliendo así con lo planteado anteriormente.

La temperatura EIT dentro de la Ec 6.6.1, se especificó en unidades de Kelvin, obteniendo un mejor ajuste de la cantidad de azufre en el producto. Para la correlación de HDN, quizá motivado por su alto grado de sensibilidad, funcionó mejor dicho parámetro especificado en grados Celsius. Aunque esto no se corresponde con lo propuesto por Arrhenius para el término dependiente de la temperatura dentro de la ecuación cinética, se tomó de esta manera para obtener

resultados con menos desviación con respecto a los resultados del modelo de simulación.

Los resultados en sí obtenidos a partir de estas correlaciones serán analizados más adelante, cuando se discutan los resultados de los modelos de reactor adiabático.

6.7) Verificación del balance de masa y energía dentro de los modelos de reactor adiabático:

A continuación se presentan los resultados de los balances de masa y energía obtenidos para los dos modelos de reactor adiabáticos desarrollados a partir de las correlaciones de estimación de calidad de producto generadas:

Tabla 6.10.- Resultados de los balances de masa y energía obtenidos para el modelo con correlaciones de estimación de temperatura de producto

	<i>In</i>	<i>Out</i>	<i>Rel. diff</i>
FLUJO MOLAR	0,00250895	0,00207525	0,17285839
FLUJO MÁSICO	0,15925833	0,15917989	0,00049299
ENTALPÍA	7,00E-06	7,00E-06	0,00049299

Tabla 6.11.- Resultados de los balances de masa y energía obtenidos para el modelo iterativo de las temperaturas de salida

	<i>In</i>	<i>Out</i>	<i>Rel. diff</i>
FLUJO MOLAR	0,00250895	0,00207358	0,17352683
FLUJO MÁSICO	0,15925833	0,15917989	0,00049256
ENTALPÍA	7,00E-06	7,00E-06	0,00049256

Para ambos modelos desarrollados mediante los procedimientos explicados en las secciones 5.9.1 y 5.9.2 de la metodología, se obtuvieron resultados iguales en cuanto a los balances de masa y energía, dado que aunque como se verá más adelante se obtienen diferentes valores de ΔT las ecuaciones que conforman a ambos modelos son las mismas.

Ambos cumplen con la restricción impuesta al modelo en el paso 5.10 de la metodología de la misma manera.

Tal como se explicó en la sección 5.9.1 de la metodología, dentro de la herramienta de modelo de usuario *User Model2* desarrollada en Excel, se supuso como principal consideración para el modelo que, el flujo másico de la corriente de entrada fuese igual al de la corriente de salida.

Las pequeñas diferencias existentes entre los flujos másicos de la corriente de entrada y de salida de ambos modelos (tablas 6.10 y 6.11), se deben a que al forzar al modelo a tener la misma entalpía tanto en la entrada como en la salida (con el objetivo de modelar el comportamiento adiabático), se crearon ciertas inconsistencias matemáticas al momento de la exportación de los resultados desde la hoja de Excel hacia Aspen Plus 11.1. Al recibir los resultados del modelo realizado en Excel, el simulador trata de compensar dichas inconsistencias, creando a su vez estas pequeñas desviaciones en el balance de masa.

Estas inconsistencias parecen propias del simulador Aspen Plus 11.1, dado que éste exige un altísimo nivel de exactitud en las especificaciones que a él se le hagan. Desde el primer momento en que se iniciaron el procedimiento de simulaciones en Aspen Plus 11.1, se obtuvieron errores de este tipo. Ejemplos de los resultados de balances de masa y energía de reactores isotérmicos y adiabáticos se muestran en el Apéndice B-5.

6.8) Resultados de las pruebas a los modelos de reactor adiabático:

En esta sección se presentan los resultados obtenidos con cada uno de los modelos de reactor adiabático desarrollados a distintas condiciones de operación. Para comenzar con el análisis se debe decir que en cuanto al factor más importante de comparación que es el tiempo de corrida, ambos modelos no presentaron diferencias significativas.

Para realizar las comparaciones con la data adiabática generada (semiempírica) se harán continuas referencias a las tablas pertenecientes a la sección 6.5.

Tabla 6.12.- Resultados de los modelos de reactor adiabático. LHSV=1,1h⁻¹, P=880psia, (H₂/C)=164Nv/v, T_c=340°C.

CORREEL	LHSV=1,1 TIN 340 P880
1,15	LHSV (h-1)
28,66	DELTA T (°C)
89,25	HDS (%)
20,78	HDN (%)
21,70	HDA (%)
0,24	SP (% p)
0,12	NP (% p)
36,33	AP (% p)
1,80	CHIDRO (g/hr)

ITER	LHSV=1,1 TIN 340 P880
1,15	LHSV (h-1)
30,00	DELTA T (°C)
89,42	HDS (%)
22,49	HDN (%)
21,70	HDA (%)
0,24	SP (% p)
0,12	NP (% p)
36,33	AP (% p)
1,83	CHIDRO (g/hr)

Tabla 6.13.- Resultados de los modelos de reactor adiabático. LHSV=1,1h⁻¹, P880psia, (H₂/C)=164Nv/v, T_c=330°C.

CORREL	LHSV=1,1 TIN 330 P880
1,15	LHSV (h-1)
28,22	DELTA T (°C)
86,06	HDS (%)
20,81	HDN (%)
16,18	HDA (%)
0,29	SP (% p)
0,12	NP (% p)
38,89	AP (% p)
1,60	CHIDRO (g/hr)

ITER	LHSV=1,1 TIN 330 P880
1,15	LHSV (h-1)
28,00	DELTA T (°C)
86,02	HDS (%)
21,59	HDN (%)
16,18	HDA (%)
0,29	SP (% p)
0,12	NP (% p)
38,89	AP (% p)
1,60	CHIDRO (g/hr)

Tabla 6.14.- Resultados de los modelos de reactor adiabático. LHSV=1,1h⁻¹, P=770psia, (H₂/C)=164Nv/v, T_c=340°C.

CORREL	LHSV=1,1 TIN 340 P770
1,15	LHSV (h-1)
29,46	DELTA T (°C)
87,95	HDS (%)
22,91	HDN (%)
22,28	HDA (%)
0,20	SP (% p)
0,11	NP (% p)
36,06	AP (% p)
1,79	CHIDRO (g/hr)

ITER	LHSV=1,1 TIN 340 P770
1,15	LHSV (h-1)
31,00	DELTA T (°C)
88,12	HDS (%)
24,91	HDN (%)
22,28	HDA (%)
0,19	SP (% p)
0,11	NP (% p)
36,06	AP (% p)
1,79	CHIDRO (g/hr)

Tabla 6.15.- Resultados de los modelos de reactor adiabático. LHSV=0,6 h⁻¹, P=880psia, (H₂/C)=164Nv/v, T_c=340°C.

CORREL	LHSV 0,6; TIN=340; P880
0,68	LHSV (h-1)
31,54	DELTA T (°C)
92,32	HDS (%)
47,98	HDN (%)
21,70	HDA (%)
0,19	SP (% p)
0,08	NP (% p)
36,33	AP (% p)
1,95	CHIDRO (g/hr)

ITER	LHSV 0,6; TIN=340; P880
0,68	LHSV (h-1)
32,50	DELTA T (°C)
92,42	HDS (%)
49,23	HDN (%)
21,70	HDA (%)
0,19	SP (% p)
0,08	NP (% p)
36,33	AP (% p)
1,95	CHIDRO (g/hr)

Tabla 6.16.- Resultados de los modelos de reactor adiabático. LHSV=0,6 h⁻¹, P=880psia, (H₂/C)=164Nv/v, T_c=330°C.

CORREL	LHSV 0,6; TIN=330; P880
0,68	LHSV (h-1)
29,97	DELTA T (°C)
90,36	HDS (%)
25,18	HDN (%)
16,18	HDA (%)
0,23	SP (% p)
0,11	NP (% p)
38,89	AP (% p)
1,88	CHIDRO (g/hr)

ITER	LHSV 0,6; TIN=330; P880
0,68	LHSV (h-1)
30,00	DELTA T (°C)
90,36	HDS (%)
25,22	HDN (%)
16,18	HDA (%)
0,23	SP (% p)
0,11	NP (% p)
38,89	AP (% p)
1,88	CHIDRO (g/hr)

Tabla 6.17.- Comparación de los resultados de HDS y HDN obtenidos a partir de los modelos de reactor adiabático con la data semiempírica generada.

		Correlación	Iterativo	Data	Error C	Error I
Tabla 6.12	HDS (%P)	89,3	89,4	90,1	0,9	0,8
	HDN (%P)	37,5	38,2	40,8	8,2	6,3
Tabla 6.13	HDS (%P)	88,0	88,1	86,5	1,7	1,9
	HDN (%P)	23,2	24,1	23,1	0,3	4,2
Tabla 6.14	HDS (%P)	86,1	86,2	89,0	3,3	3,1
	HDN (%P)	30,8	31,6	21,0	46,7	50,4
Tabla 6.15	HDS (%P)	92,3	92,4	93,0	0,7	0,6
	HDN (%P)	68,0	69,2	76,0	10,6	8,9
Tabla 6.16	HDS (%P)	90,4	90,4	90,0	0,4	0,4
	HDN (%P)	38,3	38,4	46,0	16,7	16,5

Los resultados de corridas de los modelos de reactor adiabático mostrados en la tabla 6.12, son concordantes con los resultados obtenidos durante el procedimiento de la generación de data adiabática. Como se puede ver en la tabla 6.17, los resultados en HDS para la corrida a las condiciones especificadas en la tabla 6.12, tienen valores muy cercanos al 90,1% reportado por la figura 31, la diferencia entre ambos se puede tomar como despreciable dado que el error reportado para cada uno de ellos son casi iguales. En cuanto a los niveles de HDN se tiene que la correlación produce valores un poco menores al mostrado en la figura 31, pero se pueden considerar como aceptables. La pequeña diferencia existente para ambos modelos a estas condiciones, se debe a que la temperatura resultante del lazo iterativo y la obtenida con la Ec 6.6.5 son muy parecidas, 360 y 358,6°C respectivamente. Los errores producidos en HDS, por la correlación de estimación de Sp , para las condiciones de la tabla 6.13, son tales que se pueden considerar los resultados como aceptables. A diferencia de lo visto para la tabla 6.12, los niveles de HDN son muy cercanos a los de la data generada. La diferencia entre ambos modelos se considera despreciable.

Para la corrida llevada a cabo a 770psia, cuyos resultados se muestran en la tabla 6.14, la correlación de estimación de azufre en el producto, arroja valores un poco

menores a los resultantes de la simulación, con el reactor RPLUG en su forma adiabática. Aún así los errores reportados son menores al 5%, por lo que se consideran como buenos resultados en este sentido. El grado de error reportado en HDN para estas condiciones, se produce porque la data con la cual se comparó fue descartada a la hora de generar la Ec 6.6.2. Los niveles determinados a través de la correlación, demuestran que al descartar la data considera no correspondiente a la bibliografía, se logró darle a ambos modelos, un mayor grado de flexibilidad para HDN. Esto puede asegurarse, ya que, aunque estos resultados de HDN fueron generados por la simulación a 770psia, se corresponden más con los mostrados en la figura 22 para $T=360^{\circ}\text{C}$. Nótese que para esta corrida la $EIT \approx 360^{\circ}\text{C}$ y considérese que el efecto de la presión disminuye los niveles de HDN.

En la tabla 6.17 se puede apreciar claramente que ambos modelos arrojan resultados con mayores grados de error en HDN para $LHSV=0,6$. Esta conducta es más crítica cuando la temperatura de la carga es igual a 330°C . Esto puede deberse a la repercusión en los modelos de lo discutido en la sección 6.5. En cuanto al comportamiento en HDS se puede considerar como válido para ambos modelos.

Gary y Handwerk (1984), reportan que el consumo de hidrógeno es alrededor de 70 pcs/bl de carga por porcentaje de azufre eliminado, aproximadamente 320 pcs/bl por nitrógeno eliminado y 180 pcs/bl por % de oxígeno. En sí el consumo de hidrógeno puede hallarse entre 200 y 800 pcs/bl de alimentación. Los modelos reportan valores de consumo de hidrógeno que están en este rango de valores 490 a 640 pcs/bl de alimentación. Por lo que se consideran estos como válidos. Se puede asegurar de acuerdo a lo observado en las tablas presentadas en esta sección, que el modelo con correlación de estimación de T_p y el de lazo iterativo de temperaturas, arrojan resultados muy parecidos. Esto indica que tanto el lazo de muestreo o como la ecuación 6.6.4 funcionan correctamente dentro del modelo de usuario desarrollado y por lo tanto es el más recomendable.

7.- Conclusiones

7.- Conclusiones.

A continuación se presentan las conclusiones a las cuales se llegó luego de realizar el estudio planteado en el presente Trabajo Especial de Grado:

- Se obtuvo como resultado del presente trabajo, un modelo de reactor adiabático reducido, representativo y versátil en Aspen Plus, por lo que el estudio del proceso de hidrotratamiento de gasóleos pesados, aplicado a una unidad de una de las refinerías del circuito PDVSA se considera satisfactorio.
- Se le dio al modelo cinético y de simulación desarrollado por el Departamento de Refinación y Comercio de PDVSA-Intevep, una mayor representatividad de la realidad, al agregar nuevos compuestos tipos sulfurados y nitrogenados.
- Los niveles de error entre los resultados de HDS de la simulación en Aspen Plus 11.1 obtenidos con los parámetros cinéticos ajustados y los resultados de la planta piloto, son menores o iguales al 3%. Por lo tanto son aceptables.
- Los niveles de error entre los resultados de HDN de la simulación en Aspen Plus 11.1 obtenidos con los parámetros cinéticos ajustados y los resultados de la planta piloto, oscilan entre un 5 y 8%. Por lo que también son aceptables.
- Al utilizar los parámetros cinéticos de las reacciones de HDA ajustados dentro de la simulación en Aspen Plus 11.1, se obtuvieron resultados considerados como válidos, con desviaciones mayores al 10%.
- El procedimiento de generación de datos de producto semi-empíricos demostró que el modelo cinético es estable frente a cambios en las principales condiciones de operación que se encuentren dentro de los rangos estudiados.

- El modelo cinético ajustado, en su forma adiabática resultó ser estable en cuanto al comportamiento de las reacciones de HDS a *EIT* dentro del rango comprendido entre 320 y 400°C.
- El modelo cinético en HDN presenta la restricción para reactores RPLUG en configuraciones adiabáticas, de que sólo puede ser utilizado para EIT que se encuentren entre los 340 y 380°C.
- Las correlaciones de estimación de calidad de producto desarrolladas, aportaron al modelo cierto flexibilidad de modelaje (operación) a distintas condiciones.
- Los modelos de reactor adiabático desarrollados reportan resultados satisfactorios en cuanto a los balances de masa y energía, con desviaciones entre los flujos másicos de entrada y de salida menores al 0,5%.
- No existen diferencias apreciables entre el funcionamiento de los modelos de reactor adiabático desarrollados, ni en cuanto al tiempo de ejecución ni a los resultados que con estos se obtiene, por lo que resulta indiferente cual de ellos se utilice.

8.- Recomendaciones

8.- Recomendaciones.

A continuación se presentan las recomendaciones derivadas de la realización del presente Trabajo Especial de Grado:

- Es recomendable al realizar experiencias en planta piloto, cuya data se destine al ajuste de parámetros cinéticos, considerar al menos dos valores de cada una de las principales condiciones de operación, para así obtener un modelo que represente mejor el comportamiento del proceso.
- Realizar un ajuste de los parámetros cinéticos de las reacciones involucradas en el proceso de HDT de VGO, mediante un método programable más riguroso; con el cual se puedan también determinar los mejores ordenes de reacción. Esto se propone con la idea de tomar dicho estudio como base para realizar consideraciones más adecuadas.
- Someter a estudio a una fracción de gasóleo pesado, a la cual se le haya realizado un análisis de azufre discriminado antes y después de ser hidrotratada, para tener una base teórica de los compuestos sulfurados más representativos en dicha fracción, la reactividad de estos en HDS y la distribución de composiciones de los distintos compuestos organosulfurados, tanto en la carga como en el producto.
- Realizar un estudio de HDT de VGO con análisis de aromáticos discriminados, para hacer avances en el modelaje del comportamiento de las reacciones de HDA.
- Desarrollar un modelo de reactor adiabático basado en subrutinas en el lenguaje Fortran para comparar su funcionamiento con el modelo de usuario desarrollado con el programa Excel.

- Hacer pruebas de estimación de calores de formación con métodos distintos al propuesto por Joback, ya que como se explicó éste presenta irregularidades al ser aplicado a macromoléculas orgánicas.
- Realizar estudios cinéticos tomando en cuenta el fenómeno de la desactivación del catalizador, haciendo uso de la herramienta de simulación desarrollada por Aspen Tech. Con la cual se pueden realizar continuos ajustes cinéticos a partir de data provista por pruebas en línea en planta piloto.

9.- Bibliografía

- Ancheyta, J; Marroquín, G; Angeles, J; Macías, J; Pitault, I; Forissier, M; Morales, R. “Some experimental observations of mass transfer limitations in a trickle-bed hydrotrating pilot reactor”. *Energy & Fuels*. Vol. 16. Páginas 1059-1067 (2002)
- Badra, C; Pachecho, C; Salas, R; Puentes, E. “Correlaciones para estimar calidad del producto de HDS de VGO de la Refinería X”, Intevep S.A Los Teques, 1988.
- Bej ,S.K; Dalai, A.K; Adjaye ,J. “Comparison of Hydrodenitrogenation of Basic and Nonbasic Nitrogen Compounds Present in Oil Sands Derived Heavy Gas Oil”. *Energy & Fuels*. Vol .15. Páginas 377-383 (2001).
- Bej ,S.K; Dalai, A.K; Vohra, D; Chander, A. “Hydrodynamic characteristics of cocurrent upflow and downflow of gas and liquid in a fixed bed reactor”. *Fuel*. Vol 80. Páginas 1043-1053 (2001).
- Chowdhury, R; Pedernera, E; Reimert, R. “Trickle-bed reactor model for desulfurization and desaromatization of diesel”. *AIChE*. Vol .48. Págs 1148-1157 (2002).
- Criterion Catalyst & Technologies “FCC Pretreat Workshop”, Puerto La Cruz Refinery 2003.
- Dudokovic, M.P; Mills, P; Larachi, F. “Recopilation and analysis of trickle-bed reactors”. *Catal. Rev.* Vol .44. Páginas 123-246 (1976).
- Farag, H; Sakanishi, K ; Mochida, I; ”Fundamental comparison studies on hidrodeshulfurization of dibenzothiophenes over CoMo-based carbon and alumina catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, Tomos 194-195, Páginas 147-157 (2000).
- García, W ; Galiasso, R; Kizer, O; INTEVEP S.A. “Catalyst Perfomance for Pretreatment of different VGO’s as FCC Feed”. Presented at the “First South American Ketjen Catalyst Seminar” Rio de Janeiro (1985).

- Gary J.H, Handwerk G.E. “Refino de Petróleo: Tecnología y Economía”. P 126-129. Editorial Reverté, S.A. 1984.
- Girgis M.J, Gates B.C. ”Reactivities, Reaction Networks and Kinetics in High-pressure catalytic hydroprocessing”, *Ind. Eng. Chem. Res*, Vol 30 Páginas 2021-2058 (1991).
- Goto, S; Smith, J. “Trickle-Bed Reactor Performance”. *AIChE Journal*. Vol .21. No 4. Páginas 705-713 (1975).
- Grange, P.“ Catalytic Hydrodesulfurization”. *Catal. Rev. Sci. Eng*. Vol .21. Tomo1. Páginas 141-153 (1980).
- Herskowitz, M.”Liquid-solid mass transfer in a trickle-bed reactor measured by means of a catalytic reaction”. *Chem. Eng. Sci*. Vol . 40. Páges 631-634 (1985).
- Ho T.C, “Hydrodenitrogenation Catalysis”, *Catal. Rev.- Sci* (1993).
- Hofmann, H; Wang, S. “Strategies and methods for the investigation of chemical reaction kinetics”. *Chem. Eng. Sci*. Vol 54. Páginas 1639-1647 (1999).
- Hu, P; Baxter, R.J. “Insight into why the Langmuir-Hinshelwood mechanism is generally preferred”. *Journal of Chemical Physics*. Vol. 116. No 11 (2002).
- Kabe, T; Ishishara, A; Zhang, Q. “Deep desulfurization of light oil. Part 2: hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene”. *Applied Catalyst*. Vol. 97. L1-L9 (1993).
- Kabe, T; Zhang, Q ; Ishishara, A. “Deep hydrodesulfurization of light gas oil . 1. Kinetics and mechanism of dibenzothiophene hydrodesulfurization”. *Ind. Eng. Chem. Res*. Vol .36. Páginas 5146-5152 (1997).
- Katzer, J.R; Sivasubramanian, R. “Process and Catalysts needs for hydrogenation”. *Catal. Rev. Sci. Eng*. Vol .20. Tomo 2. Páginas 155-208 (1979).
- Kellet, A; Sartor, F; Trevino, C. “Hydrotreating Catalysts Selection”. NPRA (1986).
- KETJEN Catalyst Seminar“Hydrotreatmen Catalyst.” (1988).
- Kilanowski, D.R; Gates, B.C. “Kinetics of benzothiophenes catalyzed by sulfided CoMo/ Al₂O₃”. *Journal of Catalysis*. Vol .62. Páginas 70-78 (1980).

- Koltai, T; Macaud, A; Guevara, E; Schulz, M; Lemaire, R; Vrinat, M. “Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes”. *Applied Catalysis*. Vol .231. Páginas 253-261 (2002).
- Korsten, H; Horrmann, U. “Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors”. *AIChE Journal*. Vol. 42; No. 5 (1996).
- Ma, X, Mochida, I, Takaaki, I, y Sanakishi, K. “Hydrodesulfurization reactivities of varios sulfur compounds in vacuum gasoil”. *Ind. Chem. Res*. Vol. 35. Páginas 2487-2494 (1996).
- Kwak, S; Logstaff, D; Deo, M; Hanson, F. “Hydrodenitrogenation of basic and non basic compounds in VGO fractions” *Fuel* 1994, Vol 73, pág 1531.
- Ma X, Mochida I, Takaaki y Sanakishi K” Determination of sulfur compounds in non-polar fraction of vacuum gasoil”; *Fuel*, Volume 76, Tomo 4 , Páginas 329-339 (1997).
- McKinley J.B “Catalysis”, ed. P.H. Emmett, Vol. 5, p.405, Reinbold, New York, 1957.
- Mc Ketta J “Encyclopedia of Chemical Processing and Design”, Vol 15 , 216-246, Marcel Dekker, 1982.
- Mochida, I; Farag, H.”Improving kinetic analysis of sequential and parallel reactions of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes by establishing reasonable biundaries of reaction rate constants”. *Cataysis Today*. Vol .50. Páginas 49-56 (1999)
- National Petroleum Council. “U.S Petroleum Refining: assuring the adequacy and affordability of cleaner fuels”. June 2000.
- Ng, K; Chu, C. “Flow in Packed Tubes with a small tube to diameter radio”. *AIChE J*. Vol 35. Páginas 148-155 (1989).
- Nguyen, N.L; Van Buren, V; Pedernera, E; Reimert, R. “Deep desulfurization of middle distillates: process adaptation to oil fractions’ compositions”. *Catalysis Today*, Vol .79-80; Páginas 371-381 (2003).

- Prins, R; Rota, F. “Role of hydrogenolysis and nucleophilic substitution in hydrogenation over sulfided NiMo/γ-Al₂O₃”. *Journal of Catalysis*. Vol .202, Páginas 195-199 (2001).
- Rodriguez, M.A; Ancheyta, J. “Modeling of hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN), and the hydrogenation of aromatics (HDA) in vacuum gas oil hydrotreater”. *Energy & Fuels*. Vol 19. Páginas 59-65 (2003).
- Rollman, L.D. “Catalytic Hydrogenation of Nitrogen, Sulfur and Oxygen compounds”. *Journal Catalysis*. Vol .46. Páginas 243-252 (1977).
- Satterfield, C.N. “Mass transfer in heterogeneous catalysis”. MIT Press. Boston 1970.
- Schulz, H; Böhringar, W; Ousmanoz, F; Waller, P. “Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics”. *Catalysis Today*, Vol 49, Páginas 87-97 (1999).
- Schuman, S; Shalit, H. Hydrodesulfurization”. *Catal. Rev. Sci. Eng.* Vol .4. Páginas 334-345 (1971).
- Shah , Y.T. “Gas-liquid-solid reactor design”. Mc Graw Hill. New York (1999).
- Shell International Petroleum “HDT/HDS Process Guide” Tercera Edición, abril 1988.
- Sie, S.T. “Scale Effects in Laboratory and Pilot-Plant Reactors for Trickle-Flow Processes”. *Rev. Inst. Fr, Pét.* Vol 46. Páginas 501-516 (1991).
- Somorjai, A. “Molecular level studies of solid-gas and solid-liquid interfaces”. *Surface Science*. Vol .335. Páginas 10-22 (1995).
- Storck, W.H. “Characterization, pretreatment and regeneration of hydrotreatment catalysts”. *Catalysis Today*, 59-60; Páginas 173-184 (1983).
- Thomas, C.I. “Catalytic processes and proven catalysts” . Academic press. New York (1970).

- Van Parijs, I; Froment, G. “Kinetic modelling of catalytic reactions with a varying concentration of activate sites: An analysis of the remote control model for HDS-catalysts”. *Applied Catalysis*. Vol 21. Tomo 2. Páginas 273-285 (1986).
- Yang, S; Satterfield, C. “Catalytic hydrodenitrodenation of quinoline in a trickle-bed reactor: effect of hydrogen sulfide”. *Ind. Eng. Chem*. Vol. 23. Páginas 20-25. (1984).
- Weisser, O; Landa, S. “Sulphide Catalysts: properties and applications”. Pergamon Press, Londres (1973).
- Whitehurst, D; Farag, T; Nagamatsu, K; Sakanishi, K; Mochida, I. “Assesment of limitations and potentials for improvement in deep desulfurization trough detailed kinetic analysis of mechanistic pathways”. *Catalysis Today*. Vol. 45. Páginas 299-305 (1998).

FORMATO DIGITAL.

- *Aspen Plus 11.1 User Guide*
- *Aspen Plus 11.1 User Models*
- *Aspen Plus 11.1 Getting Started Customizing*
- *Aspen Plus 11.1 Unit Operation Models*

Apéndices

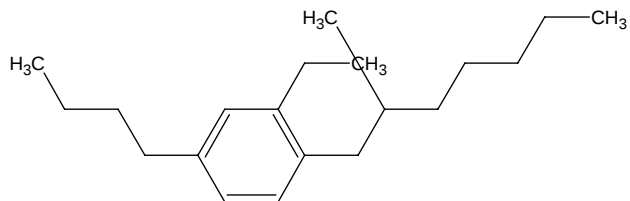
A-1.- Resultados Planta Piloto.

PARÁMETROS	CARGA	PRODUCT				
CONDICIONES						
WABT, °C		340	350	360	370	380
Presión, psig		880	880	880	880	880
LHSV, h-1		1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
H2/Oil, Nv/v		280	280	280	280	280
Flujo gr/hr					178,38	178,69
PROPIEDADES					4,8967	4,9
Azufre por RX, %p	2,07	0,485	0,335	0,227	0,135	0,085
Nitrogeno Total, ppm	1489	1165	1094	867	739	608
Nitrogeno Básico, ppm	414	330	289	244	188	146
Densidad @ 15°C, gr/ml	0,9279	0,9071	0,905	0,9037	0,9008	0,8996
Gravedad API @ 60 °F	20,9	24,4	24,7	25,0	25,50	25,6
Viscosidad Cinemática @ 100 °F, cSt	53,02	-	-	-	-	-
Viscosidad Cinemática @ 122 °F, cSt	56,32	35,04	34,35	32,23	29,06	25,55
Indice de Refracción @ 67°C	1,4979	1,4840	1,485	1,4834	1,4821	1,4815
Numero de Bromo	0	-	-	-	-	-
Punto de Anilina, °C	79,25	85,60	85,95	87,12	87,58	87,28
Carbon Conradson, %p	0,50	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Carbon, %p	0	87,32	86,98	87,09	86,95	86,72
Hidrogeno, %p	0	12,55	12,89	12,84	12,86	13,01
Acidez Total, mgKOH/g	0,8	0,18	0,19	0,18	0,23	-
Punto de Fluidez, °C	0	-	-	-	-	-
HDS, %		76,6	83,8	89,0	93,5	95,9
HDN, %		21,8	26,5	41,8	50,4	59,2
HDA, %		8,5	12,6	13,2	13,0	15,2
Δ API		3,5	3,8	4,1	4,6	4,65

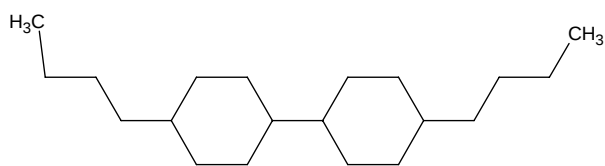
Apéndice A-2. Listado de compuestos considerados en el modelo de simulación

H2	MON-06V	PAR-11V
H2S	MON-07V	PAR-12V
H3N	MON-08V	PAR-13V
CH4	MON-09V	PAR-14V
C2H6	MON-10V	PAR-15V
PROPA-01	NAFT-01V	PAR-16V
N-BUT-01	NAFT-02V	PAR-17V
SULF-01V	NAFT-03V	PAR-18V
SULF-02V	NAFT-04V	PAR-19V
SULF-03V	NAFT-05V	PAR-20V
SULF-04V	NAFT-06V	SULF1N
SULF-05V	NAFT-07V	SULF2N
TRI-01V	NAFT-08V	SULF3N
TRI-02V	NAFT-09V	SULF4N
TRI-03V	NAFT-10V	SULF5N
DIA-01V	OLEF-01V	SULF6N
DIA-02V	PAR-01V	PRO1
DIA-03V	PAR-02V	PROD2
MON-01V	PAR-03V	PRO3
MON-02V	PAR-04V	PRO4
MON-03V	PAR-05V	PRO5
DIA-04V	PAR-06V	PRO6
DIA-05V	PAR-07V	NITRO1
DIA-06V	PAR-08V	NITRO1P
MON-04V	PAR-09V	NITRO1P2
MON-05V	PAR-10V	NITRO2
		NITRO2P

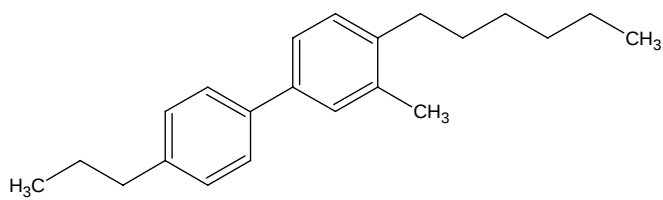
Apéndice A-3.- Moléculas de compuestos tipos productos de las reacciones de HDS y HDN.



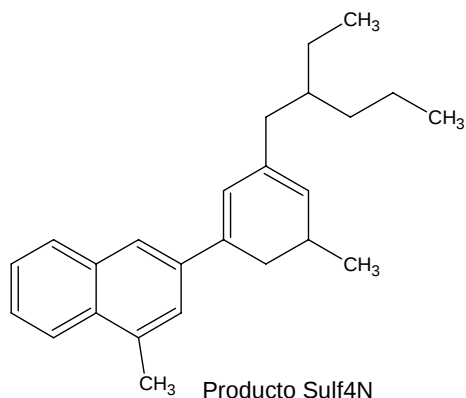
Pro sulf1n



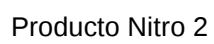
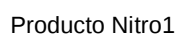
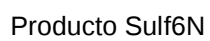
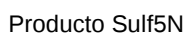
Producto Sulf2N



Producto Sulf3N



Producto Sulf4N

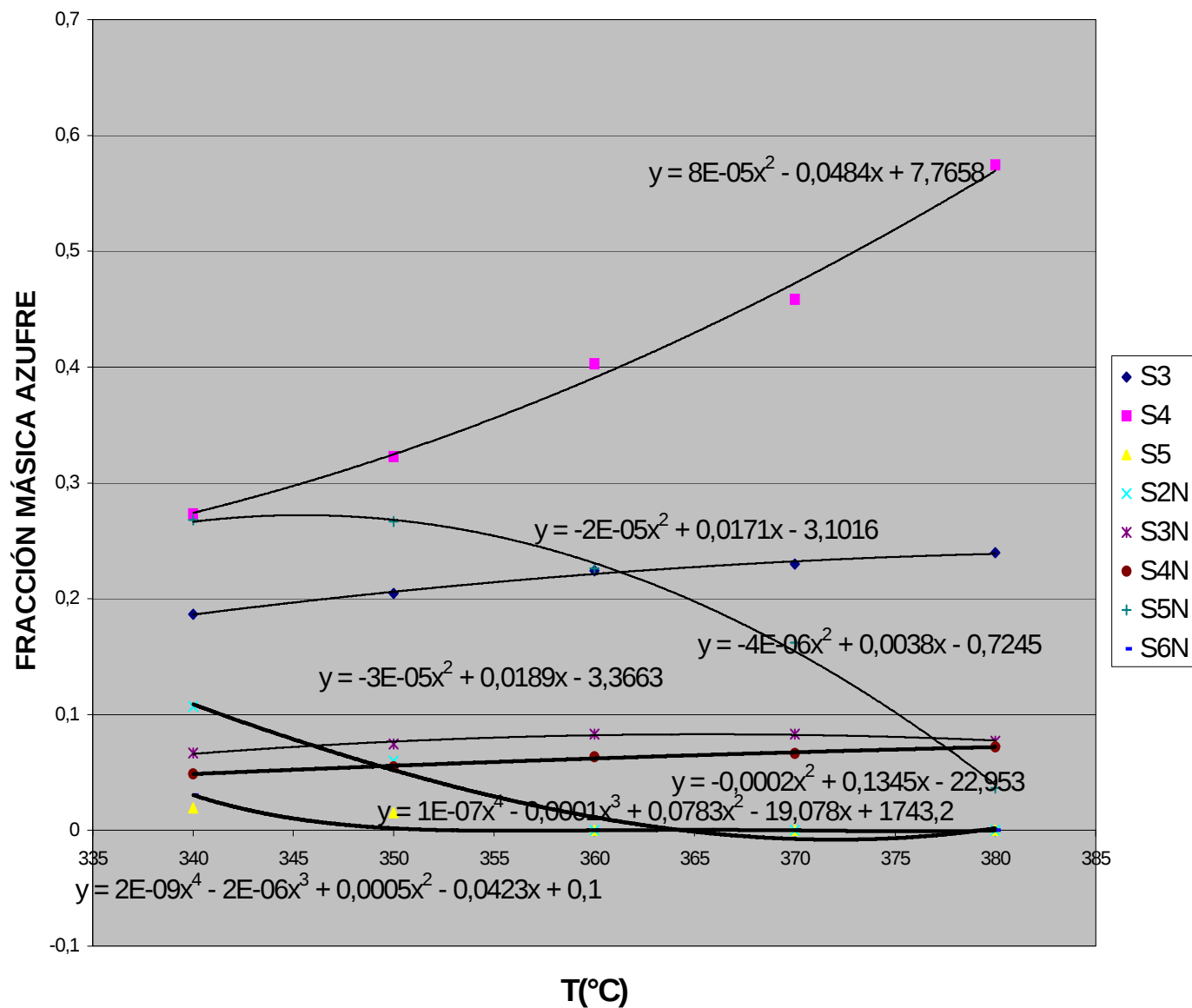


Apéndice A-4. Hoja de cálculo “Calculator”.

	A(340°C)	B(350°C)	C(360°C)	D(370°C)	E(380°C)
Carga	155,055	143,3233333	151,271667	178,38	178,685
H2	4,203333333	4,2	4,19	4,89666667	4,9
XH2S	0,01615214	0,018385585	0,01882838	0,01946054	0,02020951
XH3N	0,0003414	0,00050854	0,00073231	0,00088626	0,00115198
FGO (kg/h)	0,15970999	0,157570498	0,15581968	0,1838342	0,18368022
%SoutPP	0,485	0,335	0,22675	0,135	0,0854
NoutPPppm	1165	1094	867	739	608
FeedVGO (kg/h)	0,155055	0,1525	0,15127167	0,1784	0,1787
S tot in (gr)	3,2096385	3,15675	3,13132357	3,69288	3,69909
S tot out (gr)	0,78172563	0,430137553	0,37006926	0,32580871	0,20536057
N tot in (gr)	0,2308769	0,2270725	0,22524352	0,2656376	0,2660843
NH3 tot out (gr)	0,04484392	0,045070095	0,0450701	0,0450701	0,0450701
%HDS EXP	76,5700483	83,81642512	89,0458937	93,4782609	95,8743961
ERROR S	5,90262006	6,646504917	11,4512927	33,6343712	33,9346736
ERROR S2 %	1,2088466	3,051446004	0,97050524	2,46140577	1,48741205
%HDN PP	80,5766986	80,15167165	79,9905027	83,0332395	83,0617231
%HDS PP	75,6444339	86,37403808	88,1816987	91,1773816	94,4483488
%Conversion	19,4233014	80,15167165	79,9905027	83,0332395	83,0617231

Ent Sulf-1N	0,01325772	0,013257723	0,01325772	0,01325772	0,01325772
Sal Sulf-1N	0	0	0	0	0
Ent Sulf-2N	0,0145161	0,014516101	0,0145161	0,0145161	0,0145161
Sal Sulf-2N	0,00466855	0,002060437	0	0	0
Ent Sulf-3N	0,00440424	0,004404237	0,00440424	0,00440424	0,00440424
Sal Sulf-3N	0,003204	0,002815183	0,00225397	0,00188425	0,00122808
Ent Sulf-4N	0,00361388	0,003613878	0,00361388	0,00361388	0,00361388
Sal Sulf-4N	0,00259635	0,002304824	0,00190992	0,00167167	0,00127808
Ent Sulf-5N	0,02310745	0,023107454	0,02310745	0,02310745	0,02310745
Sal Sulf-5N	0,01425829	0,011158526	0,00682395	0,00407587	0,00064579
Ent Sulf-6N	0,00899589	0,008995888	0,00899589	0,00899589	0,00899589
Sal Sulf-6N	0,00126499	5,82453E-05	0	0	0
TOVALV(Kg/h)	0,15970999	0,157570498	0,15581968	0,1838342	0,18368022
X SULF-1	1	1	1	1	1
X SULF-2	1	1	1	0,99998939	1,00168161
X SULF-3	0,33183984	0,421960239	0,54487108	0,61087183	0,71505237
X SULF-4	0,23220523	0,284100286	0,35857515	0,39067101	0,46407611
X SULF-5	0,94976221	0,969243377	1	1	0,99975532
X SULF-1N	1	1	1	1	1
X SULF-2N	0,6687326	0,853339042	1	1	1
X SULF-3N	0,25067822	0,33954824	0,47284068	0,62632387	0,75645209
X SULF-4N	0,25999117	0,341024234	0,45561462	0,59597944	0,6911043
X SULF-5N	0,36443259	0,501046833	0,69580771	0,84593803	0,97559017
X SULF-6N	0,85515956	0,993310067	1	1	1

Apéndice A-5.- Ecuaciones de Distribución de los compuestos sulfurados tipos en el producto.



Apéndice A-6.- Hoja de iteraciones manuales.

		ko vap	ko liq	Ea					
1	Sulf1N	3,88E+10	2,39E+10	33,94					
	Sulf2N	9,69E+09	1,37E+13	35,44					
	Sulf3N	2,74E+09	6,37E+11	33,64					
	Sulf4N	1,34E+09	5,46E+11	36,66		0,00205			
	Sulf5N	5,33E+09	8,47E+11	37,67					
	Sulf6N	4,85E+09	8,03E+11	39,03	60, 31	86,02	83,07	82,7	81,84
	SULF1	9,69E+09	1,37E+12	32,44					
	SULF2	2,03E+10	4,42E+12	34,39					
	SULF3	5,81E+09	8,93E+11	37,14					
	SULF4	2,91E+09	6,49E+11	40,11					
	SULF5	2,62E+09	6,28E+11	43,32					
2	Sulf1N	38760000000	23916111	33,94	Se dividieron los ko de la fase líquida entre mil sulf2n o,57*1,7e10				
	Sulf2N	9690000000	9,77E+05	35,44					
	Sulf3N	2743239000	4,55E+05	33,6408					
	Sulf4N	1342065000	3,90E+05	36,6552					
	Sulf5N	5329500000	6,05E+05	37,6734					
	Sulf6N	4845000000	5,73E+05	39,031					
	SULF1	9690000000	9,77E+05	32,44	96,77	86, 03	83, 07	82, 7	81, 84
	SULF2	20349000000	3,16E+06	34,3864					
	SULF3	5814000000	6,38E+05	37,137312					
	SULF4	2907000000	4,63E+05	40,108297					
	SULF5	2616300000	4,49E+05	43,316961					
11	Sulf1N	4760000000	5,85E+10	33,94	Ahora los ko-liq quedan fijos ; se utilizó 0,07*1,7e10 para el DBT				
	Sulf2N	1190000000	2,94E+12	35,44					
	Sulf3N	336889000	7,43E+10	33,6408					
	Sulf4N	164815000	3,52E+10	36,6552	77,95	96,97	95,65	94,73	92,48
	Sulf5N	654500000	8,93E+10	37,6734					
	Sulf6N	595000000	4,71E+10	39,031					
	SULF1	1190000000	4,24E+10	32,44	No cambia la tendencia; son mejores los utilizados anteriormente, se modificará ahora la reactividad relativa				
	SULF2	2499000000	2,19E+12	34,3864					
	SULF3	714000000	1,23E+11	37,137312					
	SULF4	357000000	6,7E+10	40,108297					
	SULF5	321300000	6,49E+10	43,316961					

Apéndice A-7.- Listados de calores de formación ajustados para los compuestos tipos.

	Joback J/KMOL	Modificados		Joback J/KMOL	Modificados
SULF-01	239250000	2392500	MON6	-255730000	-219800992
SULF-02	361310000	3613100	MON7	25270000	2171,96694
SULF-03	484560000	4845600	MON8	-97670000	-8394,77686
SULF-04	379360000	3793600	MON9	-220610000	-18961,5207
SULF-05	306270000	3062700	MON10	43790000	3763,7686
SULF-N1	-69300000	-693000	NAFT1	-360790000	-3607900
SULF-N2	121770000	1217700	NAFT2	-442750000	-4427500
SULF-N3	69020000	690200	NAFT3	-504370000	-5043700
SULF-N4	150350000	1503500	NAFT4	-297730000	-2977300
SULF-N5	187610000	1876100	NAFT5	-400330000	-4003300
SULF-N6		2626540	NAFT6	-482290000	-4822900
PRO1	-247820000	-247820000	NAFT7	-288270000	-2882700
PRO2	-388170000	-388170000	NAFT8	-390870000	-3908700
PRO3	-237030000	-237030000	NAFT9	-493470000	-4934700
PRO4	-13010000	-13010000	NAFT10	-338990000	-3389900
PRO5	-131250000	-131250000	OLEF-01	385050000	330952066
PRO6	88310000	75902809,92	PAR-01	-151810000	-1304,81322
NITRO1	52400000	-52400000	PAR-02	-172450000	-1482,21488
NITRO1P	-347500000	-2986,77686	PAR-03	-198370000	-1704,99835
NITRO1P2	-509990000	-50999	PAR-04	-219010000	-1882,4
NITRO2	133850000	133850	PAR-05	-239650000	-2059,80165
NITRO2P	-187890000	-1614,92231	PAR-06	-265570000	-2282,58512
TRI1	566030000	56603	PAR-07	-286210000	-2459,98678
TRI2	501810000	50181	PAR-08	-306850000	-2637,38843
TRI3	437590000	43759	PAR-09	-353410000	-3037,57355
DIA1	103790000	89207933,88	PAR-10	-394690000	-3392,37686
DIA2	21830000	18762975,21	PAR-11	-441250000	-3792,56198
DIA3	-60130000	-51681983,5	PAR-12	-465360000	-3999,78843
DIA4	149110000	128160661,2	PAR-13	-486000000	-4177,19008
DIA5	26170000	22493223,14	PAR-14	-506640000	-4354,59174
DIA6	-38050000	32704132,23	PAR-15	-553200000	-4754,77686
MON1	-47250000	-40611570,2	PAR-16	-573840000	-4932,17851
MON2	-129210000	-111056529	PAR-17	-615120000	-5286,98182
MON3	-211170000	-181501488	PAR-18	-635760000	-5464,38347
MON4	-80040000	-68794710,7	PAR-19	-677040000	-5819,18678
MON5	-182640000	-156979835	PAR-20	-702960000	-6041,97025

Apéndice A-8.- Data semiempírica adiabática generada.

P=770,LHSV=0,8,H2/C=210					
	320	330	340	350	360
	TOVALV-A	TOVALV-B	TOVALV-C	TOVALV-D	TOVALV-E
Substream: MIXED					
Mole Flow kmol/hr					
H2	9,37E-04	8,64E-04	7,89E-04	8,94E-04	8,42E-04
H2S	6,57E-05	6,99E-05	7,51E-05	9,00E-05	8,96E-05
H3N	2,55E-06	4,13E-06	6,66E-06	9,83E-06	1,30E-05
CH4	2,32E-05	2,45E-05	2,75E-05	3,14E-05	3,32E-05
C2H6	5,93E-08	1,43E-07	3,64E-07	7,45E-07	1,73E-06
PROPA-01	9,31E-08	2,21E-07	5,43E-07	1,09E-06	2,47E-06
N-BUT-01	1,40E-07	3,26E-07	7,78E-07	1,54E-06	3,39E-06
SULF-01V	1,74E-08	1,26E-07	0	3,05E-10	0
SULF-02V	0	0	0	0	0
SULF-03V	4,58E-06	4,21E-06	3,77E-06	4,10E-06	3,38E-06
SULF-04V	0	0	0	0	0
SULF-05V	3,31E-06	2,13E-06	1,24E-06	7,45E-07	2,78E-07
TRI-01V	3,40E-06	2,03E-06	1,13E-06	7,09E-07	2,95E-07
TRI-02V	2,83E-06	1,69E-06	9,42E-07	5,90E-07	2,45E-07
TRI-03V	8,39E-06	8,09E-06	7,72E-06	8,91E-06	8,41E-06
DIA-01V	4,75E-06	6,01E-06	6,82E-06	8,67E-06	9,07E-06
DIA-02V	3,96E-06	5,01E-06	5,69E-06	7,23E-06	7,57E-06
DIA-03V	2,90E-07	4,69E-07	7,45E-07	1,07E-06	1,57E-06
MON-01V	0	0	0	0	0
MON-02V	0	0	0	0	0
MON-03V	0	0	0	0	0
DIA-04V	9,02E-06	9,21E-06	9,49E-06	1,16E-05	1,23E-05
DIA-05V	1,83E-05	1,82E-05	1,85E-05	2,11E-05	2,10E-05
DIA-06V	1,80E-05	1,89E-05	1,95E-05	2,37E-05	2,42E-05
OLEF-01V	7,82E-06	6,16E-06	4,59E-06	4,57E-06	2,97E-06
SULF1N	0	0	0	0	0
SULF2N	0	0	0	0	0
SULF3N	1,45E-06	1,31E-06	1,15E-06	1,20E-06	8,90E-07
SULF4N	1,17E-06	1,13E-06	1,07E-06	1,22E-06	1,13E-06
SULF5N	2,68E-06	6,94E-07	0	0	0
SULF6N	0	0	0	0	0
PRO1	5,48E-06	5,68E-06	5,40E-06	7,10E-06	6,31E-06
PROD2	6,64E-06	6,06E-06	6,13E-06	7,22E-06	6,93E-06
PRO3	2,18E-07	3,30E-07	4,80E-07	7,17E-07	1,03E-06
PRO4	5,73E-08	8,77E-08	1,29E-07	1,93E-07	2,83E-07
PRO5	5,19E-06	7,07E-06	8,03E-06	9,62E-06	9,08E-06
PRO6	4,09E-06	4,37E-06	4,00E-06	6,01E-06	4,55E-06
NITRO1	3,23E-06	2,91E-06	2,44E-06	2,55E-06	1,79E-06
NITRO1P	0	1,22E-08	3,66E-09	3,70E-09	2,51E-09
NITRO1P2	5,62E-07	6,62E-07	1,10E-06	1,63E-06	2,39E-06
NITRO2	7,44E-06	5,84E-06	3,64E-06	2,65E-06	2,53E-07
NITRO2P	1,99E-06	3,46E-06	5,55E-06	8,21E-06	1,06E-05

Apéndice A-9.- Data organizada para correlación de estimación de azufre.

Tabla 1.- LHSV=1,1; P=770

	340,00	342,00	344,00	346,00	348,00
210	0,23	0,20	0,20	0,20	0,20
240	0,21	0,19	0,20	0,20	0,19
280	0,21	0,19	0,19	0,20	0,19
300	0,22	0,19	0,19	0,36	0,19

Tabla 2.- LHSV=1,1; P=880

	340,00	342,00	344,00	346,00	348,00
210,00	0,21	0,19	0,19	0,20	0,19
240,00	0,21	0,19	0,19	0,20	0,19
280,00	0,20	0,19	0,18	0,19	0,19
300,00	0,20	0,18	0,18	0,19	0,18

Tabla 3.- LHSV=1,1; P=770

	330,00	332,00	334,00	336,00	338,00
210	0,30	0,26	0,26	0,28	0,26
280	0,30	0,27	0,26	0,27	0,25

Tabla 4.- LHSV=1,1; P=880

	330,00	332,00	334,00	336,00	338,00
210,00	0,28	0,25	0,24	0,26	0,24
280,00	0,28	0,24	0,24	0,25	0,23

Tabla 3.- LHSV=1,1; P=770

	320,00	330,00	340,00	350,00	360,00
210	0,39	0,30	0,23	0,16	0,14
240	0,39	0,30	0,21	0,16	0,14
280	0,40	0,30	0,21	0,16	0,13
300	0,40	0,29	0,22	0,15	0,14

Tabla 4.- LHSV=1,1; P=880

	320,00	330,00	340,00	350,00	360,00
210,00	0,26	0,28	0,21	0,16	0,13
240,00	0,26	0,28	0,21	0,16	0,13
280,00	0,25	0,28	0,20	0,15	0,12
300,00	0,26	0,27	0,20	0,15	0,12

0,60

	320,00	330,00	340,00	350,00	360,00
210	0,28	0,21	0,16	0,13	0,11
240	0,28	0,20	0,15	0,13	0,10
280	0,28	0,20	0,15	0,13	0,10
300	0,29	0,19	0,15	0,13	0,09

0,60

	320,00	330,00	340,00	350,00	360,00
210,00	0,27	0,20	0,16	0,13	0,10
240,00	0,26	0,19	0,15	0,13	0,10
280,00	0,26	0,19	0,15	0,13	0,09
300,00	0,26	0,19	0,15	0,12	0,09

0,80

	320,00	330,00	340,00	350,00	360,00
210	0,35	0,25	0,19	0,16	0,13
240	0,35	0,25	0,18	0,16	0,12
280	0,36	0,25	0,18	0,16	0,12
300	0,35	0,25	0,18	0,15	0,12

0,80

	320,00	330,00	340,00	350,00	360,00
210,00	0,33	0,24	0,18	0,16	0,13
240,00	0,33	0,23	0,18	0,16	0,12
280,00	0,32	0,23	0,18	0,15	0,12
300,00	0,32	0,22	0,17	0,15	0,11

**Apéndice A-10.- Hoja de desarrollo de la correlación de estimación de
azufre en el producto.**

A ##### EXP PH 1,29 EA #####
K CAT 100,00 EXP REL 0,39
150,00 EXP LHS 1,12

PPH2	Tp	Tout	EIT	(H2/C)	% p/p	1/Sp	Sp corr	ERROR	HDS ASP	HDS COF
631,40	340,00	375,99	637,15	130,94	0,23	4,26	0,23	0,01	89,07	88,66
631,40	342,00	378,91	639,75	130,15	0,20	4,81	0,21	0,01	90,27	89,96
631,40	344,00	381,72	642,30	129,33	0,20	5,43	0,18	0,02	90,24	91,10
631,40	346,00	382,72	643,63	128,52	0,20	5,77	0,17	0,03	90,10	91,63
631,40	348,00	384,92	645,77	127,63	0,20	6,38	0,16	0,04	90,52	92,43
631,40	340,00	375,68	636,94	148,78	0,21	4,41	0,23	0,01	89,75	89,04
631,40	342,00	378,77	639,67	147,65	0,19	5,01	0,20	0,01	90,65	90,36
631,40	344,00	380,28	641,34	146,76	0,20	5,42	0,18	0,01	90,37	91,08
631,40	346,00	382,26	643,32	145,89	0,20	5,95	0,17	0,03	90,25	91,88
631,40	348,00	383,80	645,02	145,00	0,19	6,45	0,16	0,04	90,69	92,50
631,40	340,00	375,67	636,93	164,09	0,21	4,56	0,22	0,01	89,88	89,40
631,40	342,00	377,98	639,14	165,19	0,19	5,08	0,20	0,01	90,86	90,49
631,40	344,00	380,47	641,46	165,61	0,19	5,69	0,18	0,01	90,97	91,51
631,40	346,00	381,96	643,12	162,99	0,20	6,13	0,16	0,03	90,53	92,12
631,40	348,00	382,80	644,35	162,14	0,19	6,49	0,15	0,04	90,79	92,56
631,40	340,00	374,84	636,38	186,69	0,22	4,64	0,22	0,00	89,60	89,59
631,40	342,00	376,68	638,27	186,00	0,19	5,08	0,20	0,01	90,90	90,49
631,40	344,00	379,70	640,95	184,78	0,19	5,77	0,17	0,01	91,03	91,63
631,40	346,00	359,13	627,90	183,64	0,36	3,09	0,32	0,03	82,75	84,35
631,40	348,00	381,76	643,66	182,40	0,19	6,55	0,15	0,04	90,86	92,63
721,60	340,00	377,66	638,26	130,94	0,21	5,24	0,19	0,02	89,81	90,79
721,60	342,00	380,28	640,67	130,15	0,19	5,88	0,17	0,02	90,74	91,79
721,60	344,00	382,97	643,13	129,33	0,19	6,62	0,15	0,04	90,74	92,70
721,60	346,00	384,02	644,49	128,52	0,20	7,06	0,14	0,06	90,30	93,16
721,60	348,00	386,45	646,79	127,63	0,19	7,88	0,13	0,07	90,68	93,87
721,60	340,00	376,48	637,47	148,78	0,21	5,28	0,19	0,02	90,02	90,85
721,60	342,00	378,98	639,80	147,65	0,19	5,90	0,17	0,02	90,91	91,81
721,60	344,00	381,63	642,24	146,76	0,19	6,63	0,15	0,04	90,96	92,72
721,60	346,00	382,84	643,71	145,89	0,20	7,11	0,14	0,06	90,52	93,21
721,60	348,00	385,22	645,97	145,00	0,19	7,93	0,13	0,06	90,90	93,91
721,60	340,00	375,60	636,88	164,09	0,20	5,31	0,19	0,02	90,12	90,91
721,60	342,00	377,89	639,08	165,19	0,19	5,93	0,17	0,02	91,02	91,85
721,60	344,00	380,48	641,47	165,61	0,18	6,67	0,15	0,03	91,11	92,76
721,60	346,00	381,73	642,97	162,99	0,19	7,14	0,14	0,05	90,65	93,24
721,60	348,00	384,20	645,28	162,14	0,19	7,98	0,13	0,06	91,05	93,95
721,60	340,00	374,38	636,07	186,69	0,20	5,34	0,19	0,02	90,21	90,96
721,60	342,00	376,71	638,29	186,00	0,18	5,95	0,17	0,02	91,09	91,88
721,60	344,00	379,35	640,72	184,78	0,18	6,69	0,15	0,03	91,19	92,78
721,60	346,00	380,65	642,25	183,64	0,19	7,20	0,14	0,05	90,74	93,29
721,60	348,00	383,04	644,51	182,40	0,18	8,02	0,12	0,06	91,15	93,98
631,40	330,00	363,49	625,47	130,94	0,30	2,48	0,40	0,10	85,29	80,51
631,40	332,00	366,87	628,40	130,15	0,26	2,82	0,35	0,09	87,20	82,89

Apéndice A-11.- Modelo con correlación de estimación Tp

C A L C U L O S

FM_FEED	0,160142034 Kg/h	FLUJO MÁSICO	<==Sólo para calcular LH
VR	0,000149984 m ³	VOLUMEN DEL LECHO	
FV_FEED	0,000172478 m ³ /h	FLUJO VOLUMÉTRICO	
LHSV	1,149974555 1/h	VELOCIDAD ESPACIAL	
PPH2	721,5976033 psi	PRESIÓN PARCIAL DE HIDROGENO	
HDA	21,69851491 % p/p	PORCENTAJE HI	1,800268948
TOUT	373,6648879 °C	TEMP SALIDA	0,003814415
EIT	362,4432586 °C	TEMP PROMEDIO	362,4432586
DT	33,66488793 °C		340
SPINV	4,193236247	1/SP	635,5932586
SP	0,238479289 % p/p	AZUFRE EN EL PRODUCTO	
HDS	88,47926139 %	HDS	
NPINV	7,401328533	1/NP	36,33188908
NP	0,135110878 % p/p	NITROGENO EN EL PRODUCTO	
PF	32,13132672 °C		
SGc	0,9279 adim		
SGp	0,904977342 adim		4,59055E+64
PA	189,5959404 °F		-3,921649379
MW	53,75840762 kg/kmo	MW PRODUCTO	
HDN	9,260659177		
CCR	0,11997394		

B A L A N C E HDS

FM_PRO	4,44839E-05 kg/s	FLUJO MÁSICO PRODUCTO	
FM_S	1,06085E-07 kg/s	FLUJO MÁSICO / 1-CONV MASS RELATIVA	
FM_S1	0 kg/s		0
FM_S2	0 kg/s		0
FM_S3	2,38546E-08 kg/s	0,224863604	0,1754
FM_S4	4,347E-08 kg/s	0,409766641	0,2172
FM_S5	2,26755E-10 kg/s	0,002137487	0,0093
FM_SN1	0 kg/s	0	0
FM_SN2	4,71633E-10 kg/s	0,004445805	0,0445
FM_SN3	8,77608E-09 kg/s	0,08272693	0,2004
FM_SN4	6,73277E-09 kg/s	0,063465862	0,1999
FM_SN5	2,28923E-08 kg/s	0,215792314	0,1514
FM_SN6	3,14796E-11 kg/s	0,00029674	0,002
MOL_S1	0 kmol/s		
MOL_S2	0 kmol/s		
MOL_S3	3,72263E-10 kmol/s		
MOL_S4	6,78372E-10 kmol/s		
MOL_S5	3,53862E-12 kmol/s		
MOL_SN1	0 kmol/s		
MOL_SN2	1,47201E-11 kmol/s		2,1209E-09
MOL_SN3	2,7391E-10 kmol/s		5,87862E-10
MOL_SN4	2,10136E-10 kmol/s		4,34162E-10
MOL_SN5	7,14491E-10 kmol/s		
MOL_SN6	9,8251E-13 kmol/s		

T41	395	
EIT	376,6667	
DT	55	Apendice A-12 Modelo
SPINV	5,31332782	Iterativo
SP	0,188205967	
HDS	90,9079243	
NPINV	12,98372267	
NP	0,077019513	
HDN	48,27433633	
TOUT CALC	377	
T2 CALC	0	
TOUT	375	187,5
T2	375	
T3	0	
REALTOUT	375	
EIT	363,3333	
DT	35	
SPINV	6,172640556	
SP	0,162005221	
HDS	92,1736608	
NPINV	7,586138637	
NP	0,131819368	
HDN	11,47121027	
SGc	0,9279	
SGp	0,896063025	
PA	189,3633271	
MW	53,86173606	
PF	32,35598847	0,773333
CCR	0,119978546	

BA L A N C E HDS

FM_PRO	4,44839E-05 kg/s	FLUJO MÁSCO PRODUCTO	
FM_S	7,20662E-08 kg/s	FLUJO MÁSCO AZL 1-CONV M	
FM_S1	0 kg/s		0
FM_S2	0 kg/s		0
FM_S3	1,62813E-08 kg/s	0,225921247	0,1754
FM_S4	3,00328E-08 kg/s	0,416739222	0,2172
FM_S5	1,2619E-10 kg/s	0,001751034	0,0093
FM_SN1	0 kg/s	0	0
FM_SN2	1,63891E-10 kg/s	0,002274172	0,0445
FM_SN3	5,97083E-09 kg/s	0,082852023	0,2004
FM_SN4	4,60948E-09 kg/s	0,063961772	0,1999
FM_SN5	1,51153E-08 kg/s	0,209741801	0,1514
FM_SN6	2,67525E-11 kg/s	0,000371221	0,002
MOL_S1	0 kmol/s		
MOL_S2	0 kmol/s		
MOL_S3	2,54078E-10 kmol/s		
MOL_S4	4,68677E-10 kmol/s		
MOL_S5	1,96926E-12 kmol/s		
MOL_SN1	0 kmol/s		
MOL_SN2	5,1152E-12 kmol/s		2,12E-09
MOL_SN3	1,86356E-10 kmol/s		5,88E-10
MOL_SN4	1,43867E-10 kmol/s		4,34E-10
MOL_SN5	4,71764E-10 kmol/s		
MOL_SN6	8,34971E-13 kmol/s		

Apéndice A-13.- EIT obtenidas para distintas Tc.

Tabla 1.- LHSV=1,1; P=770

	320	330	340	350	360
210	335,69	348,74	362,02	373,41	402,07
240	342,81	357,15	371,88	377,49	399,97
280	341,90	355,85	370,24	375,88	398,12
300	340,92	354,60	368,78	374,29	396,16

Tabla 2.- LHSV=1,1; P=880

	320	330	340	350	360
210	337,29	350,63	364,03	375,45	388,31
240	344,96	360,51	374,78	380,41	401,04
280	343,90	358,62	373,02	378,72	399,09
300	343,04	357,34	371,44	376,92	397,14

Tabla 3.- LHSV=0,6; P=770

0,6

	320	330	340	350	360
210	340,35	354,28	367,68	378,77	391,60
240	349,42	365,09	380,07	381,97	406,29
280	348,03	363,26	377,95	380,02	404,68
300	346,56	361,50	376,00	378,05	402,93

Tabla 4.- LHSV=0,6; P=880

0,6

	320	330	340	350	360
210	343,46	355,90	367,83	378,57	388,42
240	354,49	368,08	380,74	382,15	401,78
280	351,87	366,44	380,26	381,93	403,41
300	349,43	364,60	378,99	380,60	403,23

0,8

	320	330	340	350	360
210	337,60	351,01	364,60	369,39	390,05
240	345,50	360,40	375,56	380,96	403,76
280	344,39	358,88	373,65	379,11	401,89
300	343,22	357,43	371,95	377,31	399,96

0,8

	320	330	340	350	360
210	339,36	353,24	366,73	371,49	390,28
240	348,19	363,52	378,76	380,77	404,10
280	347,02	361,78	376,80	378,81	402,22
300	345,51	360,15	374,96	380,13	400,28

Apéndice B-1.- Resultados en la hoja Calculator.

%HDS PP	75,64443388	86,37403808	88,181699	91,177382	94,44834882
%Conversion	19,42330141	80,15167165	79,990503	83,033239	83,06172315
	21,75957018	26,52787105	41,773002	50,369375	59,16722633
CONVERSIÓN POR COMPUESTOS					
	1,208846603	3,051446004	0,9705052	2,4614058	1,487412049
	A(340°C)	B(350°C)	C(360°C)	D(370°C)	E(380°C)
Ent Sulf-1	0,010505363	0,010505363	0,0105054	0,0105054	0,010505363
Sal Sulf-1	0	0	0	0	0
Ent Sulf-2	0,012256256	0,012256256	0,0122563	0,0122563	0,012256256
Sal Sulf-2	0	0	0	1,262E-07	0
Ent Sulf-3	0,014707508	0,014707508	0,0147075	0,0147075	0,014707508
Sal Sulf-3	0,009540549	0,008227952	0,0064984	0,0055539	0,004073825
Ent Sulf-4	0,021010725	0,021010725	0,0210107	0,0210107	0,021010725
Sal Sulf-4	0,015661736	0,014557546	0,0130834	0,012424	0,010954847
Ent Sulf-5	0,024512513	0,024512513	0,0245125	0,0245125	0,024512513
Sal Sulf-5	0,001195562	0,000729661	0	0	5,82035E-06
Ent Sulf-1N	0,013257723	0,013257723	0,0132577	0,0132577	0,013257723
Sal Sulf-1N	0	0	0	0	0
Ent Sulf-2N	0,014516101	0,014516101	0,0145161	0,0145161	0,014516101
Sal Sulf-2N	0,004668554	0,002060437	0	0	0
Ent Sulf-3N	0,004404237	0,004404237	0,0044042	0,0044042	0,004404237
Sal Sulf-3N	0,003204001	0,002815183	0,002254	0,0018843	0,001228083
Ent Sulf-4N	0,003613878	0,003613878	0,0036139	0,0036139	0,003613878
Sal Sulf-4N	0,002596355	0,002304824	0,0019099	0,0016717	0,001278079
Ent Sulf-5N	0,023107454	0,023107454	0,0231075	0,0231075	0,023107454
Sal Sulf-5N	0,014258289	0,011158526	0,0068239	0,0040759	0,000645787
Ent Sulf-6N	0,008995888	0,008995888	0,0089959	0,0089959	0,008995888
Sal Sulf-6N	0,001264991	5,82453E-05	0	0	0
TOVALV(Kg/h)	0,15970999	0,157570498	0,1558197	0,1838342	0,18368022
X SULF-1	1	1	1	1	1
X SULF-2	1	1	1	0,9999894	1,00
X SULF-3	0,331839842	0,421960239	0,5448711	0,6108718	0,715052373
X SULF-4	0,232205232	0,284100286	0,3585752	0,390671	0,464076108
X SULF-5	0,949762206	0,969243377	1	1	0,999755323
X SULF-1N	1	1	1	1	1
X SULF-2N	0,668732601	0,853339042	1	1	1
X SULF-3N	0,250678225	0,33954824	0,4728407	0,6263239	0,756452093
X SULF-4N	0,259991167	0,341024234	0,4556146	0,5959794	0,691104304
X SULF-5N	0,364432586	0,501046833	0,6958077	0,845938	0,975590175
X SULF-6N	0,855159564	0,993310067	1	1	1
	340	350	360	370	380

Apéndice B-2.- Comparación de las corrientes de entrada a los reactores A y B.

	RFEED-A	RFEED-B
Temperature C	315,9	347,8
Pressure bar	60,7	60,7
Vapor Frac	0,829	0,83
Mass Flow kg/hr	0,285	0,281
Volume Flow cum/hr	0,004	0,005
Volume Flow VAPOR cum/hr	0,004	0,004
Volume Flow LIQUID cum/hr	0,001	0,001
Enthalpy MMBtu/hr	< 0,001	< 0,001
Density lb/cuft	4,038	3,839
Density VAPOR lb/cuft	0,179	0,212
Density LIQUID lb/cuft	31,623	30,88
Mass Flow		
H2	0,008	0,008
H2S		
H3N		
CH4	< 0,001	< 0,001
C2H6		
PROPA-01		
N-BUT-01		
SULF-01V	0,003	0,003
SULF-02V	0,003	0,003
SULF-03V	0,004	0,004
SULF-04V	0,006	0,006
SULF-05V	0,007	0,007
TRI-01V	0,006	0,006
TRI-02V	0,009	0,009
TRI-03V	0,012	0,012
DIA-04V	0,005	0,005
DIA-05V	0,008	0,008
DIA-06V	0,011	0,011
MON-07V	0,013	0,013
MON-08V	0,019	0,019
MON-09V	0,026	0,025
OLEF-01V	0,01	0,01
SULF1N	0,004	0,004
SULF2N	0,004	0,004
SULF3N	0,001	0,001
SULF4N	0,001	0,001
SULF5N	0,006	0,006
SULF6N	0,002	0,002
PRO1		
PROD2		
PRO3		
PRO4		
PRO5		
PRO6		
NITRO1	0,003	0,003
NITRO1P		
NITRO1P2		
NITRO2	0,008	0,008
NITRO2P		

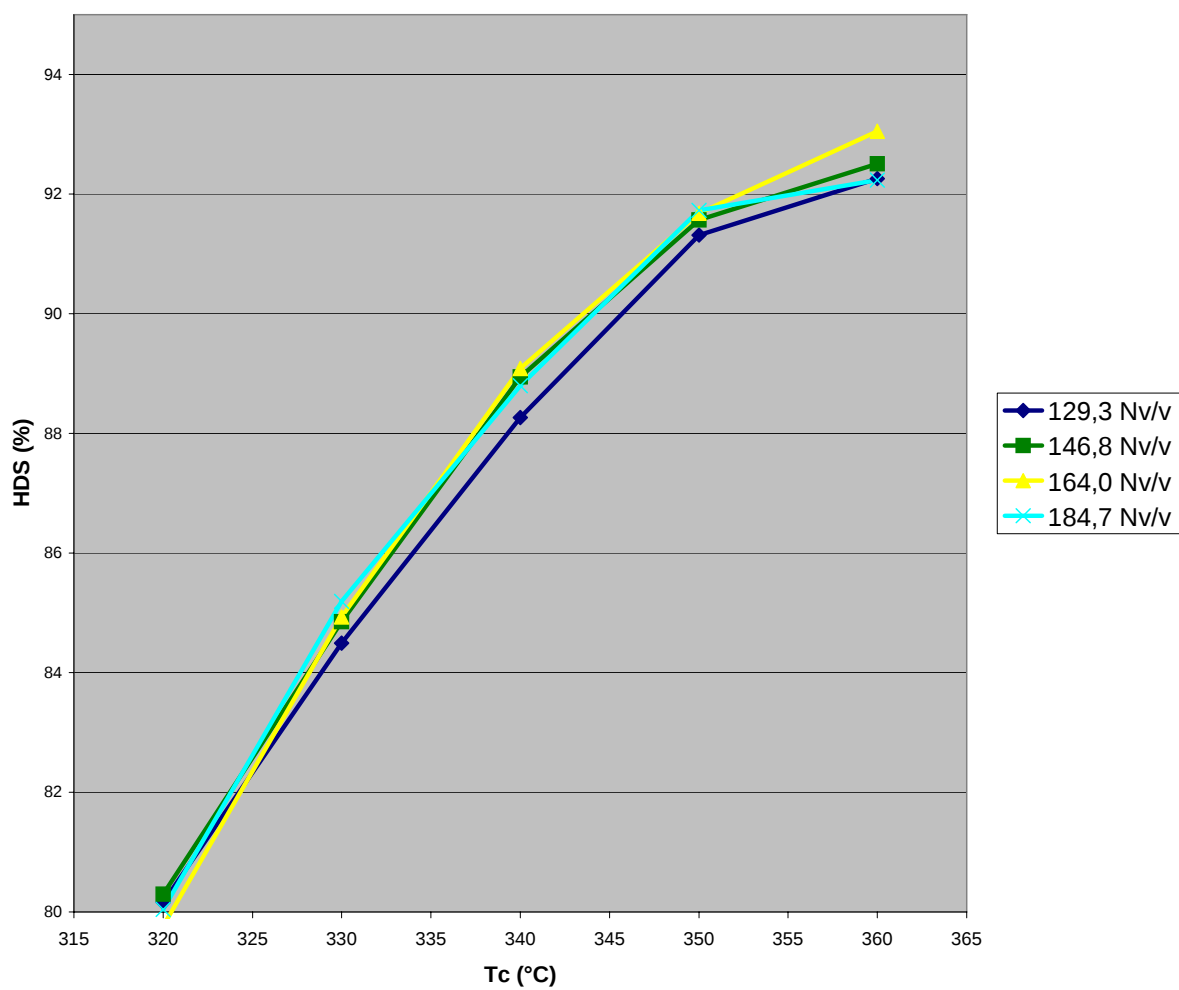
Apéndice B-3.- Otros resultados obtenidos en la hoja calculator durante la iteración manual.

	A(340°C)	B(350°C)	C(360°C)	D(370°C)	E(380°C)
Ent Sulf-1	0,01050536	0,01050536	0,01050536	0,01050536	0,01050536
Sal Sulf-1	0	0,01004013	0,00998752	0,01010169	0,01014303
Ent Sulf-2	0,01225626	0,01225626	0,01225626	0,01225626	0,00894091
Sal Sulf-2	0,0111205	0,00123637	0,00048152	0,00015054	7,7733E-05
Ent Sulf-3	0,01470751	0,01470751	0,01470751	0,01470751	0,01117752
Sal Sulf-3	0	0	0	0	0
Ent Sulf-4	0,02101073	0,02101073	0,02101073	0,02101073	0,01418363
Sal Sulf-4	0,01847627	0,01297503	0,01130366	0,01010578	0,00818615
Ent Sulf-5	0,02451251	0,02451251	0,02451251	0,02451251	0,02035377
Sal Sulf-5	0,02355064	0,02349293	0,02339672	0,02369311	0,02384221
Ent Sulf-1N	0,01325772	0,01325772	0,01325772	0,01325772	0,02374715
Sal Sulf-1N	0,00948109	0	0	0	0
Ent Sulf-2N	0,0145161	0,0145161	0,0145161	0	0
Sal Sulf-2N	0	0	0	0	0
Ent Sulf-3N	0,00440424	0,00440424	0,00440424	0,01119969	0,01119969
Sal Sulf-3N	0,00287821	0,00181294	0,00111769	0,0005337	1,8389E-05
Ent Sulf-4N	0,00361388	0,00361388	0,00361388	0,002328	0,002328
Sal Sulf-4N	0,00310612	0,00285611	0,00261171	0,00238818	0,00198517
Ent Sulf-5N	0,02310745	0,02310745	0,02310745	0,00340785	0,00340785
Sal Sulf-5N	7,7607E-05	0,00275347	0	0	0
Ent Sulf-6N	0,00899589	0,00899589	0,00899589	0,02200262	0,02200262
Sal Sulf-6N	0	0	0	0	0
TOVALV(Kg/h	0,16138786	0,15911842	0,15848584	0,18456977	0,18372398
X SULF-1	#¡VALOR!	#¡VALOR!	#¡VALOR!	#¡VALOR!	#¡VALOR!
X SULF-2	0,99998651	0,99998968	0,99998662	0,999984	0,82
X SULF-3	#¡DIV/0!	0,99998984	0,99998704	0,99998464	0,99998581
X SULF-4	0,99998877	0,9999883	0,99998527	0,99998271	0,9999971
X SULF-5	9,9999E+10	999990456	0,99998799	9999859022	0,99998829
X SULF-1N	0,99999586	0,99999558	0,99999443	0,99999347	0,9999883
X SULF-2N	0,99998259	#¡DIV/0!	#¡DIV/0!	#¡DIV/0!	#¡DIV/0!
X SULF-3N	#¡DIV/0!	0,9999971	0,99999608	0,9999883	0,9999883
X SULF-4N	#¡DIV/0!	0,99998987	0,99998452	0,9999883	0,9999883
X SULF-5N	0,99995046	0,99994671	0,99993237	0,9999883	0,9999883
X SULF-6N	0,99999692	0,99999678	0,99999592	0,9999883	0,9999883

Apéndice B-3.

	A(340°C)	B(350°C)	C(360°C)	D(370°C)	E(380°C)
Ent Sulf-1	0,01050536	0,01050536	0,01050536	0,01050536	0,01050536
Sal Sulf-1	0,00672831	0,00939797	0,00913838	0,00894091	0,00860343
Ent Sulf-2	0,01225626	0,01225626	0,01225626	0,01225626	0,00894091
Sal Sulf-2	0	0,01146302	0,01131957	0,01117752	0,01100622
Ent Sulf-3	0,01470751	0,01470751	0,01470751	0,01470751	0,01117752
Sal Sulf-3	0,01385207	0,01421647	0,01422653	0,01418363	0,01427299
Ent Sulf-4	0,02101073	0,02101073	0,02101073	0,02101073	0,01418363
Sal Sulf-4	0,02029236	0,02032999	0,02035377	0,02029997	0,02044433
Ent Sulf-5	0,02451251	0,02451251	0,02451251	0,02451251	0,02035377
Sal Sulf-5	0,02370257	0,02371904	0,02374715	0,02368469	0,0238538
Ent Sulf-1N	0,01325772	0,01325772	0,01325772	0,01325772	0,02374715
Sal Sulf-1N	0,00617268	0	0	0	0
Ent Sulf-2N	0,0145161	0,0145161	0,0145161	0	0
Sal Sulf-2N	0	0,0120079	0,01119969	0,01059827	0,00939611
Ent Sulf-3N	0,00440424	0,00440424	0,00440424	0,01119969	0,01119969
Sal Sulf-3N	0	0,00282285	0,002328	0,0020298	0,00139287
Ent Sulf-4N	0,00361388	0,00361388	0,00361388	0,002328	0,002328
Sal Sulf-4N	0,00345315	0,00343234	0,00340785	0,00337718	0,00335268
Ent Sulf-5N	0,02310745	0,02310745	0,02310745	0,00340785	0,00340785
Sal Sulf-5N	0,02160379	0,02209744	0,02200262	0,02184925	0,02179363
Ent Sulf-6N	0,00899589	0,00899589	0,00899589	0,02200262	0,02200262
Sal Sulf-6N	0,00862548	0,00865938	0,00864753	0,00862786	0,00862786
TOVALV(Kg/h)	0,16033908	0,1576011	0,1561463	0,18463412	0,18363277
X SULF-1	#iVALOR!	#iVALOR!	#iVALOR!	#iVALOR!	#iVALOR!
X SULF-2	0,3339955	0,44554999	0,59436369	0,79288116	0,99998662
X SULF-3	#iDIV/0!	-0,54329448	-0,55959332	-0,57638112	-0,59367255
X SULF-4	-0,1599982	-0,17599802	0,0351996	0,04223953	0,05068743
X SULF-5	0,99999106	0,99999046	0,99998799	0,9999859	0,99998829
X SULF-1N	0,99999586	0,99999558	0,99999443	0,99999347	0,9999883
X SULF-2N	0,99998259	#iDIV/0!	#iDIV/0!	#iDIV/0!	#iDIV/0!
X SULF-3N	#iDIV/0!	0,9999971	0,99999608	0,9999883	0,9999883
X SULF-4N	#iDIV/0!	0,99998987	0,99998452	0,9999883	0,9999883
X SULF-5N	0,99995046	0,99994671	0,99993237	0,9999883	0,9999883
X SULF-6N	0,99999692	0,99999678	0,99999592	0,9999883	0,9999883

**Apéndice B-4 .- Gráfico de HDS vs Tc para distintos valores de (H2/C).
LHSV=1,1h-1, P=880 psia.**



Apéndice B-5.- Resultados de balances de masa y energía para reactores RPLUGS dentro del simulador Aspen Plus 11.1.

Configuración Adiabática

Total	In	Out	Generated	Rel. diff
Kmol/hr	0,00164674	0,00137512	-0,0002716	6,58E-17
Kg/hr	0,12543	0,12576566		-0,0026689
MMKcal/hr	1,37E-05	1,37E-05		-1,24E-16

Configuración Isotérmica

Total	In	Out	Generated	Rel. diff
Kmol/hr	0,00164674	0,00138574	-0,0002609	0
Kg/hr	0,12543	0,12603771		-0,0048216
MMKcal/hr	1,37E-05	1,26E-05		0,0777256

Apéndice B-6.- Consumos de hidrógeno reportados por los modelos de reactor adiabático

CH2 FM (gr/h)	CH2 FM (lb/h)	FV (pcs/h)	FV (bl/h)	CH2 (pcs/bl)
1,60	3,53E-03	5,20E-01	1,05E-03	492,90
1,79	3,95E-03	5,81E-01	1,05E-03	551,43
1,80	3,97E-03	5,84E-01	1,05E-03	554,51
1,83	4,03E-03	5,94E-01	1,05E-03	563,75
1,94	4,29E-03	6,31E-01	1,05E-03	598,87
2,08	4,58E-03	6,75E-01	1,05E-03	640,46

