

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

FUNCIONALIDAD Y OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES OPERACIONALES DE UN CATALIZADOR DE HIDROCONVERSIÓN DE NAFTAS

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Luis García
TUTOR INDUSTRIAL: DR. Jorge Tejada

**Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
para optar al Título de
Ingeniero Químico
Por el Br. Sifontes Romero Natalia**

Caracas, Diciembre de 2000

© Sifontes Romero Natalia
Hecho el Depósito de Ley
Depósito Legal Ift487200162016

Sifontes R. Natalia

FUNCIONALIDAD Y OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES OPERACIONALES DE UN CATALIZADOR DE HIDROCONVERSIÓN DE NAFTAS

**Tutor Académico: Prof. Luis García. Tutor Industrial: Dr. Jorge Tejada.
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2000, 165 p.**

Palabras Claves: Hidroconversión, Hidrodesulfuración, Hidrocraqueo, Catalizador Bifuncional.

Resumen: La tendencia en la producción de gasolinas, involucra disminuir el contenido de azufre de la gasolina, ya que el mismo es considerado uno de los mayores contribuidores a las emisiones contaminantes. Los productos provenientes de la unidad de craqueo catalítico se caracterizan por aportar la mayor cantidad de azufre al "pool" de gasolinas, por esta razón los métodos existentes actualmente para desulfurar gasolina se enfocan en tratar la nafta proveniente de la unidad de craqueo catalítico.

La remoción de contaminantes como el azufre utilizando catalizadores de hidrotreatmento convencional promueve la saturación de olefinas, dicha reacción disminuye el octanaje.

El presente trabajo tiene como objetivo principal estudiar el efecto de las condiciones operacionales de un catalizador de hidroconversión de naftas en lecho fijo.

Se realizaron pruebas utilizando un catalizador comercial de hidroconversión de naftas en una unidad de hidrotreatmento a escala banco, utilizando una nafta pesada de FCC (nC_7+). Se varió la temperatura, la velocidad espacial, la relación hidrógeno/carga y la presión. También se estimó la funcionalidad de dicho catalizador.

A partir de 370°C la pérdida de octanaje es mínima; al trabajar a 5h^{-1} el octanaje RON cae dos puntos; la relación hidrógeno/carga óptima para maximizar el octanaje del producto es 250 Nv/v; al variar la presión el producto con mayor octanaje se obtuvo al trabajar a 500 psi.

SUMARIO

La tendencia en la producción de gasolinas involucra disminuir el contenido de azufre de la gasolina, ya que el mismo es considerado uno de los mayores contribuidores a las emisiones contaminantes.

Los productos provenientes de la unidad de craqueo catalítico son los mayores contribuidores de azufre al " pool " de gasolinas, por esta razón los métodos existentes actualmente para desulfurar gasolina se basan en tratar la nafta proveniente de la unidad de craqueo catalítico.

La remoción de contaminantes como el azufre utilizando catalizadores de hidrotratamiento convencional promueven reacciones no deseadas, una de estas reacciones es la saturación de olefinas, dicha reacción disminuye el octanaje.

ISAL es un proceso desarrollado por PDVSA INTEVEP-UOP para hidroconversión de naftas. Este proceso utiliza un sistema catalítico para disminuir el contenido de azufre hasta niveles inferiores a 5 ppm sin pérdidas apreciables de octanaje.

El objetivo general del presente Trabajo Especial de Grado es optimizar las condiciones operacionales y determinar la funcionalidad del catalizador comercial licenciado por PDVSA INTEVEP-UOP, así como también estudiar el efecto de olefinas, azufre y nitrógeno sobre el desempeño del catalizador.

Para cumplir los objetivos propuestos, primero se realizó una revisión bibliográfica para conocer las tendencias actuales y futuras en cuanto a las especificaciones de la gasolina y las tecnologías propuestas actualmente para hidrodesulfurar naftas catalíticas.

Luego, se realizaron pruebas experimentales con carga real y con una molécula modelo (n-octano) en unidades a escala banco.

Se efectuó la homologación de una unidad banco con un reactor de capacidad para un volumen de catalizador de 30 cc con una planta piloto cuyo reactor tiene una capacidad de 100 cc de catalizador.

Se estudió el efecto de las variables operacionales tales como: temperatura, velocidad espacial, relación hidrógeno / carga y presión utilizando carga real (nC₇₊).

Para observar el efecto de las olefinas se dopó la carga nafta nC₇ + con 1-octeno. El efecto del nitrógeno se evaluó dopando la carga con ciclohexilamina y el efecto del contenido de azufre se realizó con una nafta pesada proveniente de la unidad de flexicoquificación (HKN) del Complejo Refinador Paraguaná.

Adicionalmente se realizaron simulaciones mediante la utilización de un programa denominado TERMO 4, el cual fue desarrollado en PDVSA INTEVEP, para de esta manera conocer la termodinámica de algunas reacciones involucradas en el proceso.

Los resultados al realizar la homologación fueron satisfactorios, ya que los porcentajes de desviación obtenidos no superaron un 5%.

Al realizar el estudio del efecto de la temperatura, se pudo observar que trabajando a altas temperaturas es posible obtener ganancias en el octanaje con una pérdida de rendimiento líquido asociada.

El incremento del octanaje es consecuencia de la disminución de la disminución del peso molecular de las parafinas e isoparafinas, así como también de la concentración de los aromáticos.

Al estudiar el efecto de la presión, se pudo observar que trabajar a bajas presiones no afecta en mayor escala la calidad de los productos, sin embargo lo que se puede afectar es la vida del catalizador.

Los resultados obtenidos del estudio del efecto de las variables operacionales constituye un avance en los esfuerzos para determinar la funcionalidad del catalizador con cargas reales que debe concretarse en trabajos futuros.

ÍNDICE

1	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	10
2	OBJETIVOS.....	11
2.1	Objetivo General:	11
2.2	Objetivos Específicos:	11
3	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1	Procesos de conversión para producir gasolinas	12
3.1.1	Unidad de Craqueo Catalítico.....	16
3.1.2	Procesos de conversión térmica.....	21
3.1.2.1	Coquificación Retardada.....	21
3.1.2.2	Flexicoquificación.....	22
3.2	Gasolina	22
3.2.1	Calidad de la gasolina	23
3.2.1.1	Contenido de Azufre	23
3.2.1.2	Número de Octano.....	28
3.2.1.3	Volatilidad	30
3.2.1.4	Presión de Vapor	30
3.2.1.5	Análisis PONA.....	31
3.2.2	Tendencias del mercado de gasolinas	32
3.3	Catálisis.....	33
3.3.1	Catálisis homogénea.....	36
3.3.2	Catálisis heterogénea.....	37
3.3.3	Catalizadores	38
3.3.3.1	Composición de los catalizadores	39
3.3.3.2	Efectos del envenenamiento del catalizador	39
3.3.3.3	Catalizadores ácidos	40
3.3.3.4	Catalizadores Bifuncionales.....	46
3.4	TECNOLOGÍAS PARA DESULFURAR NAFTA PROVENIENTES DE LA UNIDAD DE CRAQUEO CATALÍTICO.....	48
3.4.1	OCTGAIN.....	56
3.4.2	Scanfining	57
3.4.3	Prime G.....	59
3.4.4	CDHydro-CDHDS	61
3.4.5	IRVAD	62
3.4.6	SZORB	64
3.5	Proceso ISAL	65
4	PARTE EXPERIMENTAL	69
4.1	Metodología.....	69
4.2	Descripción del equipo.....	70
4.2.1	Estudio de la funcionalidad del catalizador de hidroconversión de naftas con moléculas modelo a alta presión.....	71
4.2.2	Homologación de una unidad banco de alta presión con una planta piloto	77
4.3	Procedimiento Experimental.....	77
4.3.1	Activación del catalizador al operar con moléculas modelo	77
4.3.2	Activación del catalizador para homologar con plantas piloto.....	81
4.3.3	Arranque de la planta	82
4.3.4	Seguimiento de las pruebas	83

4.3.5	Plan de Experiencias.....	84
4.3.5.1	Homologación con respecto a planta piloto.....	84
4.3.5.2	Efecto de las variables operacionales.....	88
4.3.5.3	Efecto de carga.....	91
4.3.5.4	Molécula modelo (n-octano).....	92
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	93
5.1	Homologación con respecto a planta piloto.....	93
5.2	Efecto de las variables operacionales.....	100
5.2.1	Efecto de la Temperatura.....	100
5.2.2	Comparación ISAL con un catalizador de HDT convencional.....	110
5.2.3	Efecto de la velocidad espacial.....	112
5.2.4	Efecto de la Relación Hidrógeno carga.....	115
5.2.5	Efecto de la variación de la presión.....	117
5.3	Efecto de las características de la carga.....	120
5.3.1	Efecto del contenido de olefinas.....	120
5.3.2	Efecto del contenido de nitrógeno.....	125
5.3.3	Carga proveniente de la unidad de conversión térmica.....	127
5.3.4	Funcionalidad del catalizador utilizando n-octano.....	128
6	CONCLUSIONES.....	132
7	RECOMENDACIONES.....	135
8	BIBLIOGRAFÍA.....	138

Índice de Figuras

Figura N° 1.	Destilación atmosférica.....	13
Figura N° 2:	Esquema global de una refinería.....	15
Figura N° 3.	Esquema de la unidad de craqueo catalítico.....	18
Figura N° 4:	Contenido de azufre en la gasolina en Estados Unidos.....	27
Figura N° 5.	Variación de la energía de activación entre una reacción catalizada y una no catalizada.....	35
Figura N° 6:	Composición del pool de gasolina en Estados Unidos.....	48
Figura N° 7:	Fuentes de azufre en el pool de gasolina en Estados Unidos.....	49
Figura N° 8:	Composición típica de la nafta de FCC.....	51
Figura N° 9:	Porcentaje HDO en función del Porcentaje HDS.....	52
Figura N° 10:	Proceso Octgain.....	57
Figura N° 11:	Configuración del proceso de Scanfining.....	58
Figura N° 12.	Hidrodesulfuración de naftas mediante el proceso Prime G.....	60
Figura N° 13:	Esquema simplificado de la tecnología CDTECH.....	62
Figura N° 14:	Esquema simplificado del Proceso IRVAD.....	63
Figura N° 15.	Fundamento de la catálisis bifuncional.....	66
Figura N° 16.	Octanaje RON como función de la estructura y el tamaño de los hidrocarburos.....	67
Figura N° 17:	Esquema simplificado de la tecnología ISAL.....	68
Figura N° 18:	Diagrama de la planta donde se realizaron las pruebas con n-octano.....	72
Figura N° 19.	Esquema de la carga del reactor.....	75
Figura N° 20:	Diagrama de la planta escala banco donde se realizaron las pruebas de homologación con planta piloto.....	78

Figura N° 21: Diagrama de la planta escala banco en la que se realizaron las pruebas de Homologación con planta piloto (Modificación de sistema de separación de productos).....	79
Figura N° 22: Porcentaje de Rendimiento C ₅₊ en función de la Temperatura	101
Figura N° 23: Octanaje en función de la temperatura	102
Figura N° 24: Delta molar aromáticos en función de la temperatura.....	103
Figura N° 25: Delta molar de aromáticos en función del Porcentaje de Rendimiento C ₅₊	104
Figura N° 26: Peso molecular en función de la temperatura.....	105
Figura N° 27: Azufre presente en el producto en función de la temperatura de operación.....	109
Figura N° 28: Octanaje como función de la velocidad espacial	112
Figura N° 29: Delta molar aromáticos en función de la velocidad espacial.....	113
Figura N° 30: Porcentaje de Rendimiento en función de la velocidad espacial	114
Figura N° 31: Peso molecular como función de la velocidad espacial	115
Figura N° 32: Octanaje como función de la relación hidrógeno carga.....	116
Figura N° 33: Contenido de azufre en el producto en función de la relación Hidrógeno/ Carga	117
Figura N° 34: Octanaje en función de la presión	118
Figura N° 35: Porcentaje en peso en función de la presión	118
Figura N° 36: Peso molecular en función de la presión.....	119
Figura N° 37: Contenido de azufre en función de la presión	120
Figura N° 38: Octanaje en la carga	121
Figura N° 39: Pesos moleculares en el producto.....	123
Figura N° 40: Comparación entre el octanaje de la carga y el producto	124
Figura N° 41: Porcentaje de Rendimiento líquido en función de la velocidad espacial	129
Figura N° 42: Selectividad del n-octano en función de la velocidad espacial	130

Índice de tablas

Tabla N° 1: Gasolina USA 90.....	25
Tabla N° 2: Reducción de las emisiones (%).....	26
Tabla N° 3: Condiciones de operación del método MON y del método RON.....	29
Tabla N° 4: Tendencias generales en el mercado de gasolina en Estados Unidos	32
Tabla N° 5: Tendencias generales en el mercado de gasolinas en la Comunidad Económica Europea.....	33
Tabla N° 6: Clasificación de las tecnologías según la forma de operación.....	53
Tabla N° 7: Tecnologías para desulfurar gasolinas.....	54
Tabla N° 8: Características principales de las diferentes tecnologías para hidrodesulfuración de naftas.....	55
Tabla N° 9: Condiciones de operación a las que se realizaron las pruebas de homologación con planta piloto	86

Tabla N° 10: Características de las naftas utilizadas en la realización de las pruebas.	87
Tabla N° 11: Plan de Experiencias (Efecto temperatura)	88
Tabla N° 12: Plan de Experiencias (Efecto de la velocidad espacial) ...	89
Tabla N° 13: Plan de Experiencias (Efecto de la relación hidrógeno carga).....	90
Tabla N° 14: Plan de Experiencias (Efecto de la presión)	91
Tabla N° 15: Resultados Experiencia 1. Homologación	94
Tabla N° 16: Resultado Experiencia 2. Homologación.....	96
Tabla N° 17: Resultados Experiencia 3. Homologación	97
Tabla N° 18: Análisis PONA de la carga y de la experiencia base	106
Tabla N° 19: Termodinámica de la formación de aromáticos a partir de iso-olefinas.....	108
Tabla N° 20: Termodinámica de la reacción de hidrodesulfuración....	110
Tabla N° 21: Comparación del catalizador ISAL-2 REF-1 contra el catalizador de HDT convencional.....	111
Tabla N° 23: Porcentaje de Hidrogenación de Olefinas (%HDO)	122
Tabla N° 24: Termodinámica de la hidrogenación del 1-octeno	125
Tabla N° 25: Resultados obtenidos al estudiar el efecto del nitrógeno en la carga	126
Tabla N° 26: Obtención de amoníaco a partir de ciclohexilamina	127
Tabla N° 27: Conversión del n-octano a diferentes velocidades espaciales	130

1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente la tendencia en la producción de gasolinas involucra disminuir el contenido de azufre en las mismas manteniendo un alto octanaje. El azufre es uno de los mayores contribuidores a las emisiones contaminantes provenientes de la combustión de hidrocarburos.

Las naftas provenientes de las unidades de craqueo catalítico son parte importante del total de los productos obtenidos en la refinería. Estas naftas presentan problemas para su incorporación al "pool" de gasolina principalmente debido a su elevado contenido de azufre.

El proceso ISAL para hidroconversión de naftas desarrollado por PDVSA INTEVEP -UOP, permite mejorar la calidad de las naftas provenientes de la unidad de craqueo catalítico y naftas provenientes de procesos de conversión térmica. ISAL utiliza un sistema catalítico para reducir el azufre hasta niveles inferiores a 5 ppm sin pérdidas apreciables de octanaje.

El presente proyecto tiene como finalidad optimizar las condiciones operacionales de un catalizador de hidroconversión de naftas, así como también estudiar el efecto del contenido de azufre, nitrógeno y olefinas presentes en la carga en el desempeño del catalizador. Para realizar este estudio se contó con dos unidades a escala banco en las que se realizaron las pruebas experimentales.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo General:

El presente trabajo tiene como finalidad optimizar las condiciones operacionales y determinar la funcionalidad de un catalizador de hidroconversión de naftas; así como también, establecer las especificaciones que deben poseer las naftas provenientes del craqueo catalítico, factibles de procesar por dicho catalizador, en cuanto a contenido de azufre, nitrógeno y olefinas.

2.2 Objetivos Específicos:

Para cumplir con lo antes mencionado, se tiene planificado cumplir con los siguientes objetivos específicos:

- Homologación de una unidad banco dotada de un reactor con capacidad para un volumen de catalizador entre 30-60 cc con respecto a una planta piloto que cuenta con un reactor cuya capacidad de volumen de catalizador es de 100 cc.
- Efecto de las variables operacionales: temperatura, velocidad espacial y presión en la actividad y selectividad de un catalizador de hidroconversión de naftas.
- Efecto del contenido de olefinas, azufre y nitrógeno en la carga sobre el desempeño del catalizador.
- Estudio de funcionalidad del catalizador de hidroconversión utilizando una molécula modelo (n-octano).

3 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1 Procesos de conversión para producir gasolinas

En esta sección, se presentan de manera resumida los procesos de conversión involucrados en una refinería para la obtención de gasolina.

Los objetivos principales de la refinación del petróleo son manufacturar productos que cumplan con los requerimientos de calidad exigidos por los diferentes sectores consumidores y dotar de flexibilidad en la comercialización de hidrocarburos a los países productores de petróleo.^(GARY, 1980)

Cada refinería posee su propio y único sistema de procesamiento, el cual está determinado por las unidades de proceso disponibles, dieta de crudo, costos de operación y demanda de producto. El modelo óptimo de flujo para una refinería viene dictaminado por consideraciones económicas, y no hay dos refinerías idénticas en sus operaciones.^(ECOPETROL,2000)

El petróleo llega a las refinerías en su estado natural para su procesamiento. El mismo se envía a la unidad de destilación atmosférica. El proceso usualmente se inicia con dos trenes de precalentamiento, donde el crudo intercambia calor con los productos de la torre de destilación atmosférica y con los de la torre de destilación al vacío, unidad con la que se encuentra integrada térmicamente.^(GARY, 1980; ECOPETROL, 2000)

El crudo al salir de los trenes de precalentamiento se envía a los hornos y de allí a la torre de fraccionamiento, en la cual se producen gases, naftas, destilados medianos (kerosén y diesel) y residuo largo, el cual es enviado como carga a la unidad de destilación al vacío. (ECOPETROL, 2000)

En la Figura N° 1 se puede observar un esquema resumido de una torre de destilación atmosférica y los productos que se pueden obtener en este primer paso de la refinación.

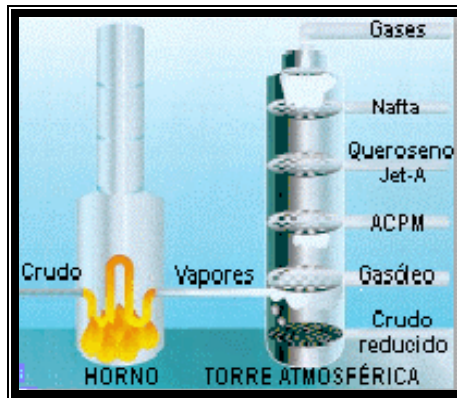


Figura N° 1. Destilación atmosférica (ECOPETROL, 2000)

Los gases y naftas se envían a la planta de gasolinas, donde los gases se separan para ser enviados a la unidad de concentración de gases y las gasolinas son separadas en fracción liviana, rango completo y pesada. Esta última puede ser enviada a la unidad de reformación catalítica donde se transforma en gasolina de alto octanaje o reformada. El resto de las gasolinas producidas son enviadas al sistema de mezclas, donde son combinadas en diferentes proporciones con gasolinas foráneas y/o provenientes de las unidades

de craqueo catalítico, alquilación e isomerización, para producir la gasolina de motor. (GARY, 1980)

En el país se comercializan tres tipos de gasolina de motor premium, regular y sin plomo. También se exportan gasolinas al Caribe y Estados Unidos de América. (GASOLINA, 1998)

Los componentes básicos o intermedios provenientes de las refinerías, no son por sí solos comerciales, por lo que a través de mezclas de componentes básicos se pueden obtener toda una gama de productos comerciales con características específicas. Este mezclado le permite al refinador disponer de las corrientes producidas de los diversos procesos de forma de satisfacer la demanda de productos y las especificaciones de calidad al mínimo costo, es decir, optimiza el uso de la materia prima disponible.

La calidad de los productos se define sobre la base de sus especificaciones y estas a futuro son cada vez más restrictivas y con mayor número de propiedades especificadas, que requieren metodologías adecuadas de predicción de cada una de ellas a fin de determinar capacidades reales de producción de gasolina de una determinada calidad. (GARY, 1980)

En la Figura N° 2 se puede observar el esquema global de una refinería.

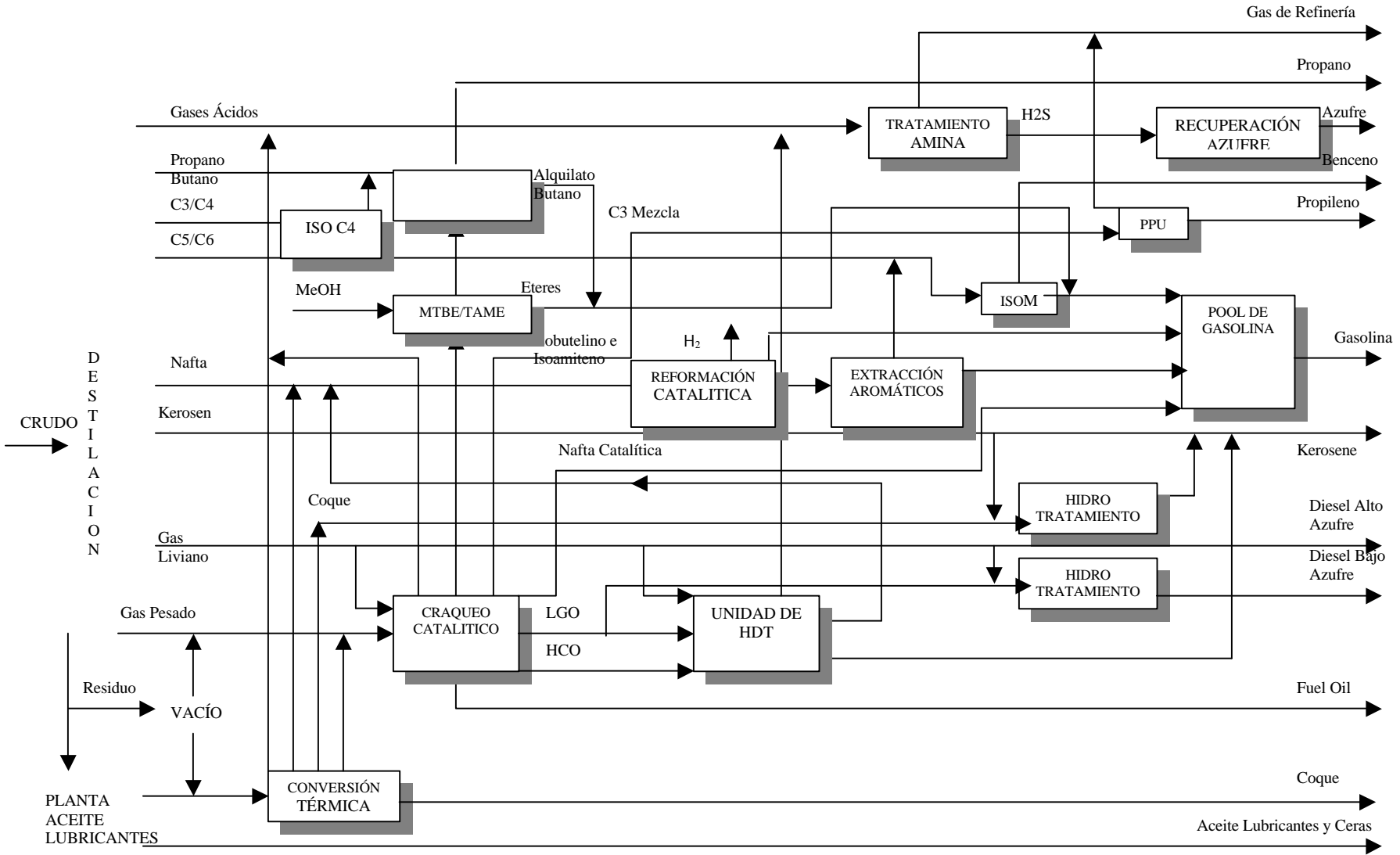


Figura N° 2: Esquema global de una refinera (MERCADO DE GASOLINAS, 1999)

A continuación se describen tres procesos de conversión que se realizan en la refinería.

3.1.1 Unidad de Craqueo Catalítico

La unidad de craqueo catalítico es conocida como FCC (Fluidic Catalytic Cracking) ya que está son las siglas de este equipo en inglés.

El objetivo primordial de este proceso es convertir las fracciones pesadas de hidrocarburos (gasóleos de vacío en un rango de ebullición entre 350-550 °C) en productos más livianos de mayor valor comercial como hidrocarburos gaseosos tales como, olefinas, isobutano para el proceso de alquilación, nafta de alto octanaje, destilados medios, tales como diesel, jet fuel, entre otros. (THE PETROLEUM HANDBOOK, 1983)

Sin embargo, es importante señalar que en esta unidad, del 100% de gasóleo de vacío que se alimenta, entre un 50 y 60% es convertido en naftas para la producción de gasolina. (GARY, 1980)

Los procesos de FCC emplean catalizadores en forma de partículas muy finas que se comportan como un fluido cuando se transportan con vapor. Los catalizadores utilizados en estas unidades actualmente son zeolitas. Estos catalizadores deben ser altamente activos, deben tener un alto rendimiento en la producción de isoparafinas y aromáticos, un bajo rendimiento en coque y una alta conversión sin una considerable producción de gases. (GARY, 1980)

La deposición de metales como el cobre, hierro, níquel y vanadio, los compuestos básicos del nitrógeno que se adsorben en el catalizador y la deposición del coque actúan como venenos para los catalizadores de craqueo. El nitrógeno reacciona con los centros ácidos sobre el catalizador disminuyendo su actividad, los metales se depositan y acumulan sobre el catalizador y dan lugar a una reducción en el rendimiento, por lo cual se aumenta la formación de coque. (GARY, 1980)

Los equipos principales que conforman las unidades de craqueo catalítico son el reactor y el regenerador. Dependiendo de la ubicación de estos dos equipos se distinguen dos tipos de unidades básicas. Las de tipo lado por lado, en las cuales el reactor y regenerador están ubicados uno al lado del otro y las de tipo apilado u "orthoflow", donde el reactor está colocado sobre el regenerador. (GARY, 1980)

En el craqueo catalítico se distinguen las siguientes etapas: craqueo, despojamiento del catalizador, regeneración del catalizador y separación de los productos de reacción. (ECOPETROL, 2000)

En la Figura N° 3 se muestra de manera esquematizada una unidad de craqueo catalítico.

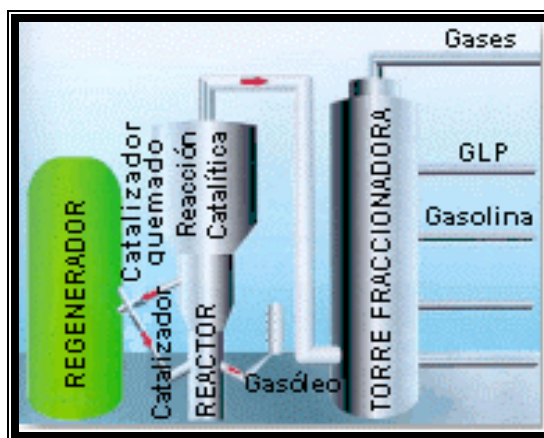
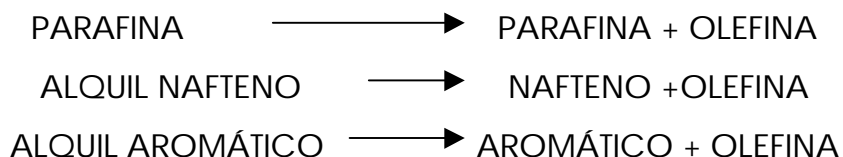


Figura N° 3. Esquema de la unidad de craqueo catalítico (ECOPETROL,2000)

La alimentación fresca y el reciclado se precalientan mediante hornos o intercambiadores de calor, luego entran al FCC por la base de la línea ascendente donde se une la alimentación con el catalizador regenerado caliente. El calor del catalizador contribuye a vaporizar la alimentación y por lo tanto a alcanzar la temperatura de reacción deseada.

Las reacciones de craqueo se inician una vez que la alimentación se pone en contacto con el catalizador en la línea ascendente y continua hasta que los vapores producidos son separados en el reactor. Estos vapores van a la columna de fraccionamiento para su separación en productos líquidos y gaseosos.

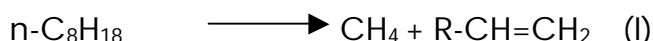
La distribución de productos formados en el craqueo catalítico es el resultado tanto de reacciones primarias como secundarias. Las reacciones primarias son aquellas que implican la escisión inicial del enlace carbono - carbono y la inmediata neutralización del ion carbonio. Las reacciones primarias se pueden representar como sigue:



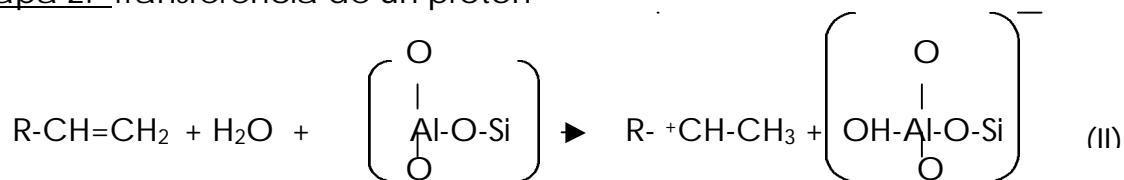
Thomas (THOMAS, 1975) sugirió el mecanismo según el cual los iones carbonio se forman inicialmente debido a una pequeña cantidad de craqueo térmico de n-parafinas para formar olefinas. Estas olefinas adicionan un protón del catalizador para formar grandes iones de carbonio que se descomponen de acuerdo a la regla beta (la escisión del enlace carbono - carbono tiene lugar en posición beta con los iones carbonio y las olefinas) para formar iones carbonio pequeños y olefinas. Los iones carbonio pequeños propagan la reacción en cadena transfiriendo un ion hidrógeno de la n-parafina para formar una pequeña molécula de parafina y un nuevo ion carbonio grande. (GARY, 1980)

Como ejemplo característico de reacción de craqueo de hidrocarburos n-parafínicos se puede observar la siguiente secuencia para el n-octano (donde R = CH₃(CH₂)₄-)

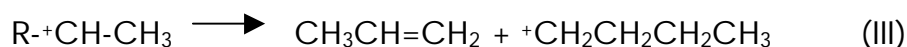
Etapa 1: Reacción de iniciación de craqueo térmico suave



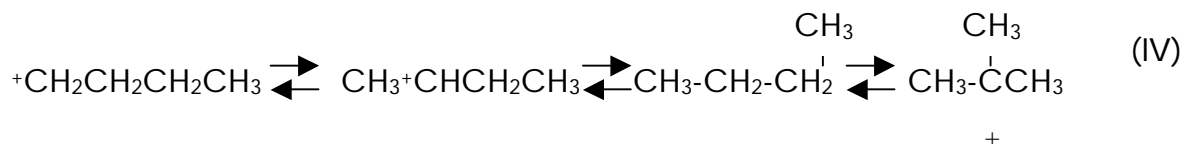
Etapa 2: Transferencia de un protón



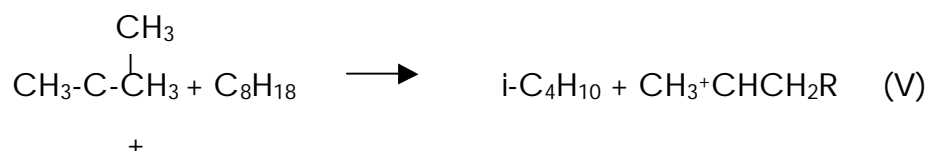
Etapa 3: Escisión beta.



Etapa 4: Reordenamiento hacia una estructura más estable. El orden de estabilidad del ion carbonio es terciario > secundario > primario.



Etapa 5: Transferencia del ion hidrógeno.



De este modo se forma otro ion carbonio grande y la cadena está lista para repetirse a si misma.

Aunque el mecanismo básico es esencialmente el mismo, la forma y extensión de la respuesta al craqueo catalítico difiere grandemente entre los diversos tipos de hidrocarburos.

Además de la naturaleza de la carga, las principales variables que afectan el proceso de conversión y la distribución de los productos son la temperatura de craqueo, la velocidad espacial, la relación catalizador / carga, el tipo y la actividad del catalizador y la relación del reciclado. Al aumentar la temperatura de craqueo, la razón de alimentación catalizador/carga o la actividad del catalizador, la

conversión de la reacción se incrementa. Mientras que al aumentar la velocidad espacial la conversión de la reacción disminuye. (GARY, 1980)

En muchas refinerías, como es el caso específico de la Refinería de Amuay del Complejo Refinador de Paraguaná (CRP), aproximadamente el 80% del azufre del "pool" de gasolina es aportado por la nafta proveniente del FCC, la que constituye cerca del 40% en volumen de la cantidad total de gasolina. Por otra parte, se sabe que las naftas que se obtienen mediante este proceso son ricas en olefinas, isoparafinas y parafinas, por ejemplo las naftas provenientes del FCC que opera en la Refinería de Cardón el porcentaje de olefinas en la nafta es del 36% y el de isoparafinas es del 20% aproximadamente. (MERCADO DE GASOLINAS, 1999)

3.1.2 Procesos de conversión térmica

Son aquellos en los que se transforman los cortes menos valiosos del crudo, es decir, los más pesados, provenientes de la destilación del crudo. Entre estos procesos se encuentra la coquificación retardada y la flexicoquificación. Las naftas provenientes de estas unidades se caracterizan por tener mayor cantidad de contaminantes que las naftas provenientes de la unidad de craqueo catalítico (alto contenido de azufre olefinas y dienos). (GARY, 1980)

3.1.2.1 Coquificación Retardada

Es un proceso de craqueo térmico en el cual uno de los productos finales es el carbón en forma de coque. Este proceso

involucra reacciones endotérmicas, el coque se produce a través de sucesivos craqueos y polimerizaciones de reacciones de condensación. Se orienta hacia la formación de productos líquidos de alto valor agregado gasolina, gas y gasóleos. (GARY, 1980; REFINACIÓN BÁSICA, 1990)

3.1.2.2 Flexicoquificación

Este proceso tiene la finalidad convertir las fracciones pesadas de petróleo. Utiliza la tecnología de lecho fluido para convertir térmicamente crudos pesados, residuos atmosféricos entre otros a líquidos limpios (gas oil y naftas) y gas con bajo poder calorífico. La unidad de flexicoquificación está constituida por un reactor, un calentador y un gasificador. (GARY, 1980; REFINACIÓN BÁSICA, 1990)

3.2 Gasolina

Es una mezcla de cientos de hidrocarburos diferentes que van desde el butano C_4 hasta productos como el metil naftaleno (C_{11} - C_{12}). En su composición existen hidrocarburos de tipo parafínicos, olefínicos, nafténicos y aromáticos. La gasolina, puede contener aditivos, los cuales le confieren características específicas a la gasolina terminada. Generalmente es utilizada en motores de combustión interna. (REFINACIÓN BÁSICA, 1990)

Para cubrir las necesidades del mercado energético mundial, las compañías petroleras han incrementado la explotación de petróleo. Uno de los productos mejor cotizados derivado del petróleo es la gasolina utilizada como combustible. De allí la necesidad de

convertir los productos de petróleo menos valiosos a gasolina. (LOZANO, 1999)

La legislación ambiental y las políticas de conservación de energía de los países desarrollados han establecido una normativa severa a fin de reducir drásticamente las emisiones contaminantes y el consumo de combustible. En tal sentido el escenario que se presenta en cuanto a calidad de gasolinas en los próximos años, plantea que se necesitarán nuevas tecnologías que aporten componentes de mayor calidad al “pool” de gasolinas. (MARTINEZ, 2000)

3.2.1 Calidad de la gasolina

Las especificaciones de un producto son importantes, sin embargo no todas se pueden ajustar simultáneamente a través del mezclado, ya que algunas se convierten en especificaciones críticas, este es el caso del octanaje, curva de destilación, volatilidad y contenido de azufre. (GARY, 1980; SARLI, 1995)

3.2.1.1 Contenido de Azufre

La disminución de la concentración de azufre presente en la gasolina ha sido reconocida como una de las formas de reducir las emisiones contaminantes. Dicha reducción ha sido determinada por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de América (Environmental Protection Agency, EPA). La EPA fue creada en el año 1970 para desarrollar y proponer la reglamentación pertinente que permitiera proteger y mejorar la calidad del ambiente en Estados Unidos. (STELLA, 1998)

Las emisiones contaminantes se clasifican en VOC, NO_x y TO_x. Las emisiones VOC, se refieren a los compuestos orgánicos volátiles. Las emisiones NO_x, como sus siglas lo indican están referidas a las emisiones que contienen óxido de nitrógeno. Las emisiones TO_x, son aquellas que están referidas a la presencia de aromáticos y benceno.

(GASOLINAS REFORMULADAS, 2000)

La primera etapa del proceso para disminuir las emisiones contaminantes, fue desarrollada en el año 1991 y se denominó Modelo Simple. Este modelo estaba dirigido a controlar las emisiones VOC y TO_x, los parámetros que afectó este modelo fue el RVP, el contenido de benceno, oxigenados y aromáticos. Este modelo calcula las emisiones mediante la utilización de ecuaciones matemáticas lineales. Fue aplicado desde enero de 1995 hasta diciembre de 1997.

El Modelo Complejo Fase I, fue preparado en diciembre de 1993, dicho modelo se utilizó para controlar las emisiones VOC, TO_x y NO_x, los parámetros relacionados con estas emisiones son RVP, benceno, olefinas, azufre, oxigenados y aromáticos. A diferencia del Modelo Simple, el Modelo Complejo calcula el nivel de emisiones mediante ecuaciones matemáticas no lineales. El modelo complejo Fase I fue aplicado en los Estados Unidos desde el año 1998 hasta el año 1999. Desde el año 2000 hasta el 2003 se aplicará el Modelo Complejo Fase II. En el año 1998, los grupos denominados Mobile Source Committee y Ozone Transport Comision se reunieron para desarrollar un documento técnico en el cual se expone la necesidad inminente de disminuir las emisiones provenientes de vehículos

automotores, dicho informe concluye que los niveles de azufre presentes en la gasolina tienen influencia sobre las emisiones del tipo NO_x y es necesario que a partir del año 2004, las regulaciones en cuanto al azufre presente en la gasolina sean más restrictivas.

En Diciembre de 1999 fue publicada la NPRM (Notice Proposing Rulemaking) por parte de la EPA. En ella se proponen los nuevos estándares de emisiones de vehículos a partir del 2004. Para lograr esto, se requiere una disminución importante (alrededor del 90% de reducción) en los niveles de azufre presentes en la gasolina.

La Tabla N° 1 , muestra las características de la gasolina denominada USA 90, la cual se refiere al promedio de la gasolina típica vendida en el año 1990 en Estados Unidos; la misma es considerada como la línea base para realizar las modificaciones en las regulaciones ambientales en los Estados Unidos. (GASOLINAS REFORMULADAS, 2000)

Tabla N° 1: Gasolina USA 90. (GASOLINAS REFORMULADAS, 2000)

CARACTERÍSTICA	
Oxígeno (%peso)	0.0
Olefinas (% vol)	9.2
Azufre (ppm)	339
Aromáticos (%vol)	32
Benceno (%vol)	1.53

El nivel de emisiones proveniente de la gasolina USA 90 es el siguiente: VOC: 1399 mg/mi, NO_x: 1340 mg/mi y TO_x: 85.61mg/mi. En la Tabla N° 2 se puede observar el porcentaje de reducción de las emisiones según cada uno de los modelos descritos anteriormente y tomando como línea base la gasolina USA 90, cuyas especificaciones se encuentran en la Tabla N° 1.

Tabla N° 2: Reducción de las emisiones (%). (EPA,2000)

Emisión	Modelo simple 95-97	Modelo complejo (FASE I) 98-99	Modelo complejo (FASE II) 2000 +
VOC	15	17.1	27.4
NO _x	0	1.5	12.0
TO _x	16.5	16.5	21.5

La disminución de las emisiones en los porcentajes que se muestran en la Tabla N° 2, trae como consecuencia el siguiente efecto: para disminuir las emisiones VOC, se debe lograr reducir el RVP hasta en un 90%; en cuanto a las emisiones NO_x para lograr los niveles exigidos por las regulaciones ambientales se debe disminuir el contenido de azufre en un 70% y el de olefinas en un 20% y para lograr disminuir las emisiones TO_x, el benceno se debe bajar hasta en un 70% y el resto de los aromáticos hasta un 20%.

En los Estados Unidos, la composición de la gasolina reformulada ha sido dictaminada mediante la utilización del modelo complejo desde el año 1998 por la EPA, resultando en una disminución de la concentración promedio de azufre en la gasolina reformulada

alrededor de 320 ppm. Para este año, se quiere disminuir hasta 150 ppm. En la Unión Europea, se espera que para el año 2005 la cantidad de azufre presente en la gasolina esté alrededor de 50 ppm, sin embargo las regulaciones Canadienses han estipulado que para el año 2002, la concentración de azufre sea de 150 ppm y para el año 2005 el promedio se encuentre alrededor de 30 ppm. (ZACZEPINSKI, 1999)

En la Figura N° 4 , se muestra la tendencia que presentará el nivel de azufre presente en la gasolina en Estados Unidos desde el año 1998 hasta el 2010, como puede observarse dicho nivel disminuye aceleradamente para cada año reportado. (MARTINEZ, 2000; ZACZEPINSKI, 1999)

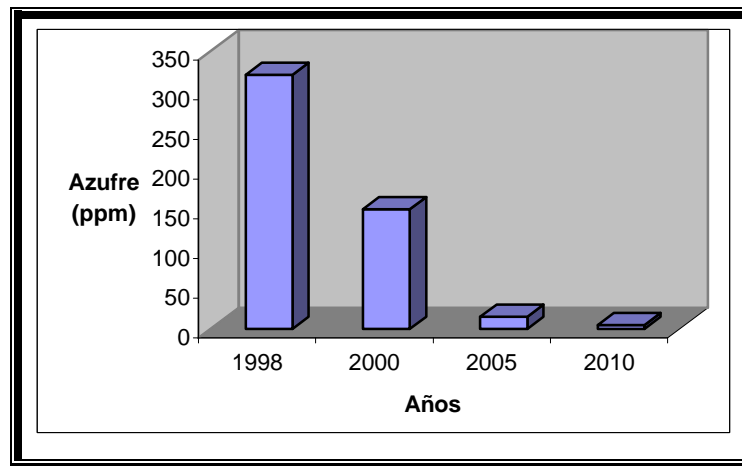


Figura N° 4: Contenido de azufre en la gasolina en Estados Unidos (MARTINEZ, 2000; ZACZEPINSKI, 1999)

El contenido de azufre en la gasolina principalmente es regulado para disminuir las emisiones contaminantes; sin embargo el

azufre presente en la gasolina ocasiona problemas de corrosión que deben ser controlados. (WILSON, 1997)

3.2.1.2 Número de Octano

El número de octano de un combustible es una prueba de calidad de las gasolinas; dicha prueba indica la relativa tendencia a producir detonación bajo las condiciones específicas en un motor prototipo. El resultado de la prueba se determina, comprobando el comportamiento del combustible que se analiza con el de dos combustibles de referencia cuyos comportamientos han sido fijados de antemano. Es un factor determinante de la calidad del producto. La gasolina con calidad antidetonante inferior al requerimiento del vehículo provoca pistoneo en el motor y esto afecta negativamente ya que ocasiona la pérdida de potencia y posibles daños mecánicos.

Al isoctano puro se le ha asignado un octanaje de 100, porque no produce detonación en la mayoría de los motores; mientras que el heptano normal de igual pureza tiene un octanaje igual a cero, porque produce detonación en casi todos los motores.

El número de octano es una prueba directa del comportamiento cualitativo de un combustible de motor. Como tal ha ayudado tanto a los diseñadores de motores, como a los productores de combustible, haciendo posible la creación de automóviles económicos y de alto rendimiento.

El octanaje se expresa en unidades RON, MON, IAD, siglas inglesas cuyos valores indican la calidad antidetonante del producto con relación a combustibles de referencia.

Al determinar la calidad antidetonante de la gasolina se quieren estudiar factores como el pistoneo, la pérdida de potencia y los posibles daños en el motor. (REFINACIÓN BÁSICA, 1990)

El método RON, se realiza en un motor de combustión interna que simula trabajar a las condiciones normales a las que se utiliza un automóvil. En la siguiente tabla se presentan las condiciones a las cuales se realiza esta prueba.

El método Motor, conocido como MON refiere a un motor de combustión interna trabajando a severas condiciones de operación. En la tabla que se presenta a continuación se pueden observar las condiciones a las cuales se realiza la determinación de este octanaje.

Tabla N° 3: Condiciones de operación del método MON y del método RON

Método Motor (MON)	Método Research (RON)
<ul style="list-style-type: none">• 900 RPM• Avance automático de encendido• Tubo múltiple de entrada a la temperatura de 148.9 °C• Admisión de aire a temperatura ambiente	<ul style="list-style-type: none">• 600 RPM.• Punto de encendido fijo.• Tubo múltiple de entrada a temperatura ambiente.• Admisión de aire a temperatura de 51.7 °C.

El método MON, es el más severo ya que el mismo se realiza a una mayor velocidad y mayor temperatura, este método se adapta a las características a las cuales son sometidas los vehículos actualmente, tales como alta velocidad y temperatura. (REFINACIÓN BÁSICA, 1990)

Índice de Antidetonancia (IAD):

El índice de antidetonancia (IAD) es el promedio aritmético entre el octanaje RON y MON.

$$IAD = (MON + RON) / 2 \quad \text{Ecuación 1}$$

3.2.1.3 Volatilidad

Indica la tendencia del combustible a la vaporización o cambio de estado líquido a gaseoso lo cual incide en el funcionamiento del vehículo. Como la volatilidad del producto es relevante, también lo es su presión de vapor (RVP) y la curva de destilación (relación entre la evaporación del producto y la temperatura a la cual es sometido). La volatilidad es una indicación de la característica de combustión de la gasolina y de las precauciones que se deben tomar para su uso y manejo. La misma debe ser cuidadosamente balanceada para garantizar un compromiso óptimo de funcionamiento. (REFINACIÓN BÁSICA, 1990)

3.2.1.4 Presión de Vapor

La presión de vapor de la gasolina, cuando se mide a 100°F en una bomba que contiene una relación de 4/1 de aire líquido se conoce con el nombre de Presión de Vapor Reid (RVP). El RVP es el método utilizado para determinar la presión de vapor de productos

del petróleo volátiles y no viscosos. La tendencia a la vaporización de la gasolina se puede expresar como el índice de bloqueo por vapor (IBV), el cual se calcula según la siguiente ecuación:

$$\text{IBV} = \text{RVP} + 0.13 * (\% \text{ evaporado a } 158^{\circ}\text{F}) \quad \text{Ecuación 2}$$

La volatilidad y el RVP son parámetros que se deben controlar ya que de los mismos dependen factores, tales como: facilidad en el encendido, ajustes estacionales (vaporización en tanque por alta temperatura), bloqueo por vapor y emisiones. (REFINACIÓN BÁSICA, 1990)

3.2.1.5 Análisis PONA

Mediante la realización de este análisis se puede conocer el contenido de parafinas, olefinas, naftenos, y aromáticos presentes en la gasolina.

Las olefinas tienen un uso limitado en el pool de gasolina puesto que, a pesar de tener un alto octanaje, hacen a la gasolina muy inestable por su gran reactividad y su tendencia a la formación de polímeros. En muchas refinerías se utilizan las corrientes de naftas con alto contenido de olefinas para la producción de compuestos oxigenados de alto octanaje como el Metil-Terbutil-Eter (MTBE) y el Ter-Amil-Metil-Eter (TAME). Estos compuestos están siendo utilizados actualmente para incrementar el octanaje de la gasolina reformulada, sin embargo ya existen políticas ambientales que buscan la disminución o eliminación del TAME y el MTBE en la gasolina ya que los mismos son altamente contaminantes. (REFINACIÓN BÁSICA, 1990)

3.2.2 Tendencias del mercado de gasolinas

A continuación se describen las tendencias en el mercado de gasolinas en Estados Unidos y la Comunidad Económica Europea.

El mercado de gasolina en general presenta la siguiente tendencia:

- Reducción pronunciada del azufre.
- Reducción y eliminación de benceno y aromáticos.
- Destilación y volatilidad controladas.
- Reducción de aromáticos y olefinas.
- Mayor demanda de octano-barril.

Tabla N° 4: Tendencias generales en el mercado de gasolina en Estados Unidos (Mercado de gasolinas, 1999)

PROPIEDADES	AÑO 2000	AÑO 2005
AZUFRE (ppm)	120-200	15-50
OLEFINAS (%v)	6-10	4-10
BENCENO (%p)	<1	<1
AROMÁTICOS (%v)	25-30	25-30

En Alemania se requiere que la gasolina tenga un contenido de 10 ppm de azufre para el lapso comprendido entre el año 2003 y 2005, en Finlandia la gasolina que se encuentra actualmente en el mercado cuenta con 100 ppm de azufre. En la tabla que se presenta a

continuación se pueden observar las tendencias generales en el mercado de gasolinas en la Comunidad Económica Europea.

Tabla N° 5: Tendencias generales en el mercado de gasolinas en la Comunidad Económica Europea (MERCADO DE GASOLINAS, 1999)

PROPIEDADES	AÑO 2000	AÑO 2005
AZUFRE (ppm)	150	50
OLEFINAS (%v)	18	14-18
BENCENO (%p)	1.0	1.0
AROMÁTICOS (%v)	42	30-35

3.3 Catálisis

Los procesos catalíticos son aquellos en los que las reacciones químicas están sujetas a la presencia de sustancias, conocidas como catalizadores que pueden acelerar y alterar el transcurso de la reacción. Estos procesos se caracterizan por (LEVENSPIEL, 1987):

- El catalizador participa en las etapas intermedias de la reacción para facilitarla, pero teóricamente, no sufre ningún cambio al concluir dicha reacción.
- La velocidad de reacción es una función proporcional a la concentración del catalizador. Si este catalizador es un sólido la velocidad de la reacción dependerá del área superficial y los centros activos (lugar donde se produce la reacción del mismo).

- Las concentraciones de equilibrio son iguales en un sistema catalizado y en uno no catalizado, siempre que se trate de una misma reacción. Esto se debe a que un catalizador en un sistema reversible, acelera tanto la reacción directa como la inversa. La constante termodinámica no cambia, lo que varía con la presencia del catalizador es la velocidad a la que se llega al equilibrio.

Un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad o la dirección de la reacción. (LEVENSPIEL, 1987; HILL, 1990)

El catalizador se ve afectado durante el transcurso de la reacción, porque en él ocurren ciertos cambios físicos y químicos durante el proceso catalítico. Por lo general, el radio de los catalizadores metálicos varía por cambios en la temperatura y composición de las corrientes que están en contacto con él, los catalizadores de metal puros varían su estructura y la rugosidad de su superficie con el uso; mientras que otros catalizadores se desactivan gradualmente por envenenamiento causado por algunas reacciones secundarias que acompañan la reacción principal del proceso o por contaminantes que acompañan a la corriente de alimentación. (HILL, 1990)

Existen tres factores que permiten determinar la eficacia de un catalizador en una determinada reacción, dichos factores son los siguientes (HILL, 1990):

- Actividad: se refiere a la reactividad del sistema catalítico (velocidad en que los reactivos se transforman a productos).
- Selectividad: es una medida de la capacidad del catalizador para favorecer una reacción particular.
- Estabilidad: indica la capacidad que tiene el catalizador de mantener su actividad y selectividad en un tiempo de operación determinado.

La importancia del catalizador, según la teoría de las colisiones, radica en que disminuye la energía de activación de la reacción. Esto implica que la presencia del catalizador origina que la reacción proceda a un nuevo nivel energético más favorable y por lo tanto incrementa la velocidad de reacción, ya que una mayor cantidad de moléculas reactivas colisionan favoreciendo la formación de los productos. En la Figura N° 5 se puede observar el efecto de la presencia del catalizador. (LEVENSPIEL, 1987)

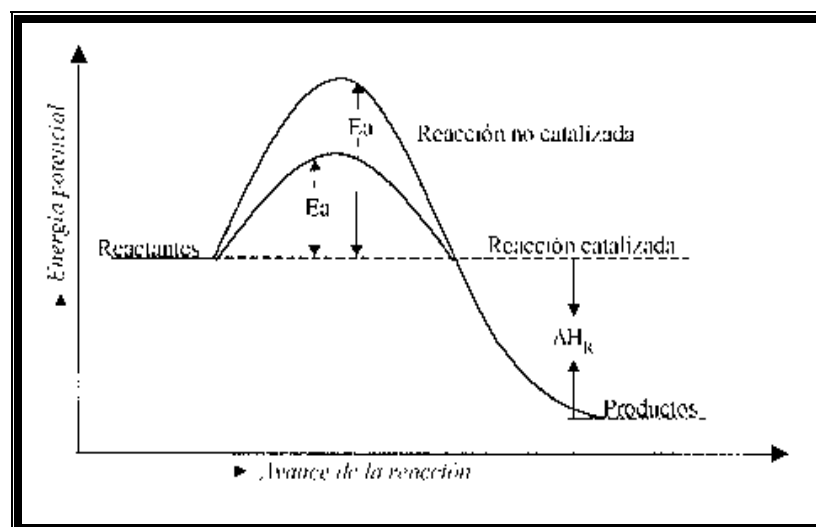


Figura N° 5. Variación de la energía de activación entre una reacción catalizada y una no catalizada (LEVENSPIEL, 1987)

Los catalizadores están clasificados en dos grande grupos dependiendo de las fases presentes durante la reacción (LEVENPIEL, 1982):

- Catalizador homogéneo: los reactivos y productos se encuentran en la misma fase que el catalizador, es decir, el catalizador forma una fase homogénea con el sistema de reacción.
- Catalizador heterogéneo: los reactivos y productos no están en la misma fase que el catalizador .

Como consecuencia de esta clasificación el estudio de las reacciones catalíticas también se dividen en dos grupos: catálisis homogénea y catálisis heterogénea. En las secciones 3.3.1 y 3.3.2 se encuentran descritas las reacciones catalíticas homogéneas y heterogéneas.

3.3.1 Catálisis homogénea

Las reacciones catalíticas homogéneas se desarrollan en una sola fase. Los catalizadores homogéneos se utilizan industrialmente en menor escala que los heterogéneos. (PERRY, 1992)

La principal desventaja que presentan los catalizadores homogéneos es la dificultad de separar el catalizador de los productos en sistemas de reacción abiertos con alto grado de recuperación del producto. (PERRY,1992; LUGSTEIN, 1997)

En este tipo de reacción, para poder comenzar la conversión de especies es necesario formar las especies catalíticas activas de la

reacción a través de ciertas reacciones precatalíticas, en algunos casos es necesario un período de inducción.^(CHRISTOFFEL, 1989)

3.3.2 Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea se refiere a las reacciones que involucran sistemas con dos o más fases, entre gaseosas, líquidas y sólidas.

Para procesos de conversión industriales a gran escala se prefieren este tipo de reacciones catalíticas por las facilidades de operación en sistemas que tengan un intercambio continuo de masa y energía con el ambiente.

Se distinguen dos clases de reactores utilizados en la industria para llevar a cabo las reacciones heterogéneas catalíticas, reactores donde las partículas de catalizador sólido permanecen en una posición fija una con respecto a otra. Ejemplo de estos reactores son el reactor de lecho fijo y el de lecho de goteo o reactor de tres fases y reactores donde las partículas de catalizador están suspendidas en un fluido y se encuentran constantemente en movimiento. En esta clase de reactores se encuentran el reactor de lecho fluidizado y *el slurry*.

La catálisis heterogénea involucra un fenómeno denominado adsorción, dicho fenómeno implica la interacción entre la superficie de un sólido y un fluido. En este proceso, las moléculas (adsorbatos) se adhieren a una superficie en determinados sitios, los cuales pueden

estar directamente asociados a un átomo metálico, en puente, en tres o cuatro centros, etc. La fuerza de la adsorción de estos sitios es comúnmente medida por la cantidad de energía que se desprende cuando la adsorción se produce.

La adsorción experimentalmente se reporta en términos de calores de adsorción. Dependiendo de la magnitud de estos calores la adsorción puede clasificarse como física (fisorción) o química (quimisorción). Un proceso común en la mayoría de las reacciones catalíticas es la coadsorción, que ocurre cuando en el proceso de adsorción están presentes más de una especie molecular.

3.3.3 Catalizadores

El término catalizador fue utilizado para describir la influencia de ciertas sustancias sobre la naturaleza de diversas reacciones. Tanto para los reactantes como para los productos no es más que un sistema complejo de poros interconectados de manera compleja en el cual se produce la reacción. (CHRISTOFEL, 1989)

Para modelar un catalizador deben tomarse en cuenta un conjunto de propiedades estructurales y de composición que están asociadas al pre-tratamiento y la síntesis del catalizador: tamaño de grano, formación de agregados, resistencia mecánica, planos superficiales, fases del sólido, soporte, promotores e inhibidores y capacidad de transferencia de calor. Al momento de utilizar el catalizador en reacciones químicas es necesario activarlos para poder alcanzar las condiciones de selectividad y actividad deseadas. (CHRISTOFEL, 1989)

3.3.3.1 Composición de los catalizadores

En una gran variedad de catalizadores, la fase activa está distribuida sobre un soporte, para obtener una mayor dispersión y una gran área superficial; esto permite una mayor estabilidad del catalizador. Los catalizadores están compuestos por: (LEVENSPIEL, 1987; HILL,1990)

Fase o agente activo: Es la sustancia catalítica ya que es la causante de la disminución de la energía de activación. Por lo tanto, es la que promueve la reacción.

Soportes: Son materiales poco activos, generalmente considerados inertes, que sirven para dispersar el agente activo aumentando de este modo la superficie activa. Una consideración elemental es que el soporte debe ser químicamente estable bajo las condiciones de uso.

Promotores: Son elementos o sustancias químicas que se añaden en pequeñas cantidades al catalizador para aumentar o inhibir la actividad catalítica en forma considerable. La actividad catalítica de estas sustancias es poca o nula, pero al adicionarlas a un agente activo aumentan significativamente su eficiencia.

3.3.3.2 Efectos del envenenamiento del catalizador

Cualquier sustancia que disminuye apreciablemente la velocidad de reacción catalítica se clasifica como veneno. Los efectos del envenenamiento de este género de sustancias se producen sobretodo por adsorción en la superficie del catalizador. En

algunas ocasiones, los reactivos y los productos se consideran como venenos.

Las maneras en que los venenos ejercen su efecto incluyen (PERRY, 1992):

- Enmascaran los centros activos.
- Cambian la selectividad del catalizador.
- Catalizan reacciones laterales indeseables.
- Cambian la estructura del catalizador.

3.3.3.3 Catalizadores ácidos

Los sólidos que se comportan como ácidos fuertes son utilizados en la industria petrolera en reacciones tales como el craqueo catalítico de hidrocarburos.

Algunos procesos utilizados en refinación y petroquímica requieren del uso de catalizadores que desempeñen una doble función. Una función ácida suministrada por un soporte ácido: alúmina, sílica alúmina amorfa, zeolita, etc y una función hidrogenante o deshidrogenante suministrada por un metal noble y/o metales de transición como platino, paladio, níquel, molibdeno, etc.

En este sentido, las reacciones de catálisis ácida están orientadas básicamente hacia la formación de productos de isomerización y craqueo a partir de moléculas propias de cortes medios y pesados de procesos de refinación. (GARY, 1980)

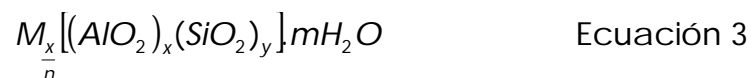
El término zeolita engloba a un gran número de minerales naturales y sintéticos que presentan características estructurales y propiedades comunes como el intercambio de iones y la desorción reversible de agua. Esta última propiedad dio origen al nombre genérico de zeolita, el cual deriva de dos palabras griegas: zeo: que ebulle, y lithios: piedra. (GIANNETO, 1988)

Las zeolitas constan de un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 (T= Si, Al, B, Ga, Fe, P, Co) unidos entre sí por átomos de oxígeno comunes. La combinación de estos tetraedros origina espacios vacíos (canales y cavidades) dentro de la estructura, los cuales son accesibles a través de aberturas o poros de formas y tamaños diferentes, y es aquí donde generalmente se encuentran los cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbentes, sales, etc. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una estructura interna extremadamente grande con relación a su superficie externa. (GIANNETO, 1988)

La microporosidad de estos sólidos es abierta y su estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea. Esta transferencia es limitada por el diámetro de los poros de la zeolita, ya que sólo podrán ingresar o salir aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra. Esto le confiere a las zeolitas una selectividad muy particular, tanto para la absorción como para la catálisis. (MORILLO, 1997)

En las zeolitas más comunes, T representa a los elementos silicio y aluminio. Siendo el aluminio trivalente, los tetraedros AlO_4 inducen cargas negativas en la estructura, las cuales son neutralizadas por cationes de compensación quienes a su vez pueden intercambiarse total o parcialmente. Estos cationes junto con las moléculas de agua, se encuentran ocupando el espacio intracrystalino de estos silicoaluminatos. (MORILLO, 1997)

La fórmula estructural de una celda unitaria, correspondiente a la unidad estructural más pequeña está representada por:



Donde:

M: catión de valencia n

m: número de moléculas de agua

x+y: número de tetraedros por celda unitaria (sitios T)

y/x: relación Si/Al

Selectividad de los tamices moleculares

El hecho de que las zeolitas presenten una estructura microporosa con diámetros cercanos al de las moléculas comúnmente involucradas en procesos de adsorción y catálisis les confiere a las zeolitas una selectividad particular, tanto para la adsorción como para la catálisis, las cuales se deben al hecho de que, los sitios activos se encuentran básicamente dentro de la estructura microporosa de la zeolita y los poros. Los canales y las

cavidades presentan dimensiones tales que limitan o impiden el acceso, formación o salida de moléculas muy voluminosas con respecto al tamaño de esos poros y canales. Esta selectividad puede ser de naturaleza geométrica o de naturaleza energética (electroestática). (GIANNETO, 1988)

Selectividad geométrica o de forma

Viene determinada por las dimensiones de los poros y de las moléculas que quieren penetrar al espacio intracrystalino. Las zeolitas, son tamices moleculares adaptables, que en algunos casos impiden el acceso y en otros dificultan la difusión dentro del espacio intracrystalino de moléculas muy voluminosas. Este tipo de selectividad es típica de zeolitas de poro medio como la ZSM-5 y en zeolitas de poro pequeño como la eritonita. Ella es la base de numerosos procesos industriales de refinación y petroquímica, tales como el selectoforming, el M-forming, el dewaxing ó deparafinado, la alquilación de tolueno, la isomerización de xilenos, la transformación, la transformación de metanol en gasolinas, etc. (CHRISTOFFEL, 1989; DEROUANE, 1984)

La selectividad geométrica se utiliza además en la separación de n-parafinas de isoparafinas y en la separación de p-xileno de la mezcla de isómeros. La selectividad geométrica, se manifiesta cuando la difusividad de una molécula en una zeolita dada es, al menos, de uno a dos órdenes de magnitud mayor que la difusividad de otras moléculas en competencia. Las moléculas muy voluminosas

que no pueden penetrar o difundir a través de los poros presentan difusividad nula. (CHRISTOFFEL, 1989; DEROUANE, 1984)

Existen cuatro factores que determinan la selectividad de forma:
(CHRISTOFFEL, 1989; DEROUANE, 1984):

- Las características de los centros activos, naturaleza, fuerza y densidad de los sitios ácidos.
- Las características geométricas del camino o recorrido de las moléculas, el cual acondiciona la difusión de reactivos hacia el centro activo o de las moléculas de productos hacia el exterior del cristal.
- El tamaño y la forma del espacio disponible alrededor de los centros activos.
- La pureza del reactivo y la presencia de sitios activos diferentes a los sitios ácidos.

En catálisis se pueden distinguir cuatro tipos diferentes de selectividad geométrica. (CHRISTOFFEL, 1989; DEROUANE, 1984)

- Selectividad hacia los reactivos:

Se refiere a la dificultad o imposibilidad de ciertas moléculas de reactivos para alcanzar los sitios ácidos de las zeolitas.

- Selectividad hacia los productos:

Está relacionada con la dificultad o imposibilidad que ciertas moléculas de productos presentan en su difusión hacia el exterior de los poros de la zeolita. Esta propiedad conduce a la formación preferencial de las moléculas más pequeñas. Ella es empleada en

procesos tales como la obtención selectiva de p-xileno, tanto por la alquilación de tolueno con metanol como la isomerización de xilenos.

- Selectividad hacia los estados de transición:

Se refiere a la dificultad o imposibilidad de formar ciertos estados de transición voluminosos, debido a impedimentos estéricos ocasionados por el espacio limitado existente en la cercanía de los centros activos. Generalmente se manifiesta en reacciones bimoleculares.

- Control de tráfico molecular:

Ocurre en zeolitas con dos tipos de sistemas de canales que tengan diferentes aberturas de poro y geometría; en el caso de los reactivos, entran a la zeolita preferencialmente por un tipo de canal. Esto puede minimizar la contradifusión y así aumentar la velocidad de reacción.

La selectividad geométrica de las zeolitas hace que estos sólidos tengan numerosas aplicaciones tanto en la catálisis de procesos de refinación, petroquímica y síntesis orgánica como en la separación de mezclas complejas de hidrocarburos. Las aplicaciones más importantes hasta el momento se encuentran en el campo de la catálisis. El descubrimiento de un número importante de nuevas zeolitas así como la posibilidad de modificarlas a través de numerosas maneras: modificaciones de porosidad, de acidez, agregado de fases catalíticamente activas, etc., permiten todavía prever desarrollos importantes en su utilización como catalizadores. (GUTIERREZ, 1999)

Actualmente es posible ajustar la porosidad y las propiedades de los centros activos a la transformación selectiva deseada. (GUTIERREZ, 1999)

Selectividad de naturaleza energética o electroestática.

Tiene su origen en las fuerzas de interacción entre la estructura zeolítica y las moléculas que penetran en el espacio intracrystalino. Esta selectividad es la responsable de la adsorción selectiva tanto de moléculas polares como de moléculas insaturadas, y la misma es la base de numerosos procesos industriales de separación y purificación tales como la deshidratación del gas natural, la adsorción del CO₂ del gas natural, la adsorción de óxidos de azufre y nitrógeno, la separación de mezclas olefínicas, etc. En catálisis esta selectividad depende de la fuerza y distribución de los sitios ácidos y de los gradientes de campo dentro de las actividades de las zeolitas.

Mientras que la selectividad geométrica depende ante todo de la estructura y de la geometría de los poros, la selectividad energética viene determinada fundamentalmente por la composición química del sólido (relación Si/Al, naturaleza del catión de compensación). (CHEN, 1979)

3.3.3.4 Catalizadores Bifuncionales

Los catalizadores bifuncionales con funcionalidad metálica o básica se utilizan en numerosos procesos de la industria petroquímica y de refinación de petróleo. Los metales de transición pueden catalizar las reacciones de isomerización, deshidrogenación, hidrogenación,

hidrogenólisis, aromatización y ciclización de hidrocarburos. Sin embargo, su habilidad para adsorber hidrógeno, hidrocarburos y otros compuestos varía según la naturaleza química del elemento activo. El platino (Pt) es una de las fases activas más importantes dentro del grupo de los metales de transición. (LUGSTEIN, 1997)

La función ácida del catalizador la da el soporte que por lo general son silicas-alúminas, mientras que la función de hidrogenación- deshidrogenación la dan metales nobles como el platino o el paladio o metales como el níquel, cobalto, molibdeno o wolframio, usualmente en estado sulfurado.

La actividad catalítica para catalizadores bifuncionales depende de la fuerza, el balance y la accesibilidad de los sitios metálicos y ácidos; además del tamaño y dimensión de los poros del catalizador. El balance del metal y el sitio ácido es crucial, porque esto determina la actividad, estabilidad y selectividad hacia los productos, si predomina la función ácida se producirán reacciones de craqueo. (CORMA, 1998)

La experiencia demuestra que la estructura final de este tipo de catalizadores (metales soportados) depende de la naturaleza química del soporte, su área superficial y carácter poroso, además de otros factores como; precursor metálico, método de preparación, solvente, envejecimiento de la solución, del método de secado y de calcinación. Cualquiera de estos factores puede tener influencia sobre el tamaño promedio y distribución de las partículas, su

localización en el soporte, morfología y de esta forma su comportamiento catalítico. (GUTIERREZ, 1999)

3.4 TECNOLOGÍAS PARA DESULFURAR NAFTA PROVENIENTES DE LA UNIDAD DE CRAQUEO CATALÍTICO.

Los productos provenientes de la unidad de craqueo catalítico son una porción significativa del total de los productos obtenidos en la refinería. En las refinerías de Estados Unidos de América la nafta proveniente de dicha unidad representa aproximadamente el 40% en volumen del pool de gasolina. En la Figura N° 6 se puede observar la distribución en porcentaje volumétrico de los distintos productos obtenidos en la refinería.

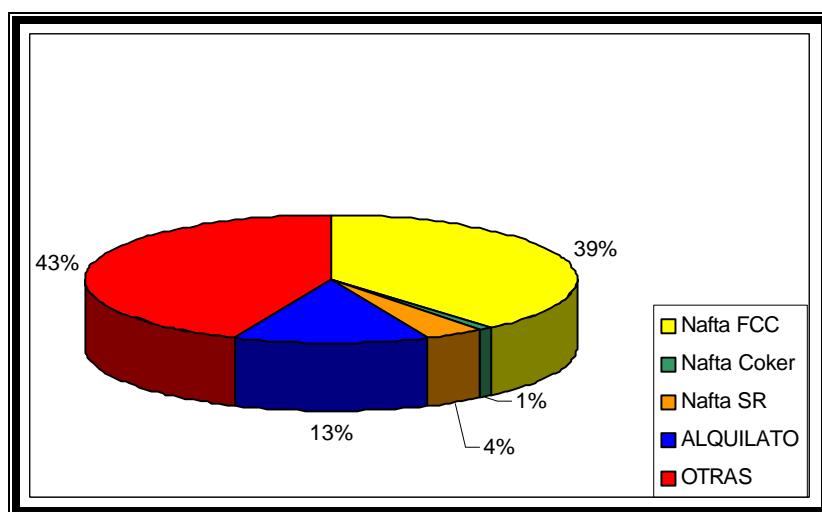


Figura N° 6: Composición del pool de gasolina en Estados Unidos
(MARTINEZ, 2000)

El azufre presente en la gasolina ha sido considerado como uno de los mayores contribuidores a las emisiones contaminantes provenientes de la combustión en los vehículos automotores. El

producto de la unidad de FCC se caracteriza por tener gran cantidad de azufre. En la siguiente figura se muestran las fuentes de azufre en un pool de gasolina en los Estados Unidos.

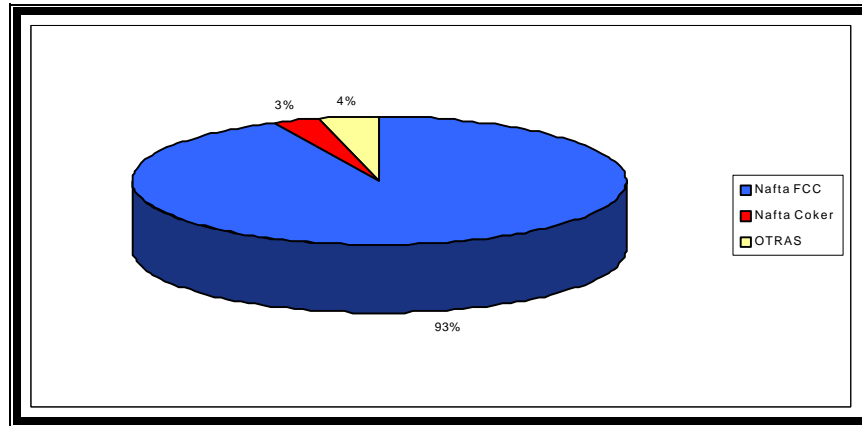


Figura N° 7: Fuentes de azufre en el pool de gasolina en Estados Unidos (MARTINEZ, 2000)

Como se puede observar en la Figura N° 7 los productos provenientes del FCC, son los mayores contribuidores de azufre al pool de gasolina, es por esta razón que los métodos existentes actualmente para desulfurar gasolina se basan en tratar la nafta proveniente de la unidad de craqueo catalítico. Muchas tecnologías han sido propuestas para lograr este objetivo. Dichas tecnologías se pueden dividir en dos grandes ramas: (MARTINEZ, 2000)

- PRE-TRATAMIENTO: Consiste en desulfurar el gasóleo de vacío (VGO) antes de ser introducido a la unidad de craqueo catalítico. El pre-tratamiento de la alimentación se puede realizar de dos formas ya sea por hidrotratamiento o por hidrocraqueo a condiciones severas. Este método es atractivo para la refinería cuando se puede incrementar la capacidad

de la unidad de FCC como consecuencia de un aumento de la conversión en el pre-tratamiento.

- POST-TRATAMIENTO: Se caracteriza por desulfurar la nafta que proviene de la unidad de craqueo catalítico fluidizado.

El pre-tratamiento está limitado por la inversión de capital, ya que se requieren altas presiones y grandes cantidades de hidrógeno y además no permite llegar a los niveles de azufre en gasolina propuestos a futuro; el post-tratamiento de la nafta que sale de la unidad de FCC permite la desulfuración de la gasolina con un bajo costo ya que se utilizan presiones moderadas y un bajo consumo de hidrógeno.^(ZACZEPINSKI, 1999)

La selección de un proceso óptimo de hidrotratamiento para reducir el azufre en la nafta obtenida en la unidad de FCC en una refinería esta regida por la economía.

El post-tratamiento ofrece al refinador distintas alternativas para procesar la nafta que sale de la unidad de FCC. En la Figura N° 8 se puede observar que la mayoría del azufre presente en la nafta de FCC reside en las fracciones más pesadas. Esta distribución del azufre permite al refinador concentrar la masa de la nafta que contiene compuestos sulfurados.

El fraccionamiento permite separar en nafta liviana y nafta pesada las cuales pueden ser tratadas mediante diferentes procesos. Los

mercaptanos están en la nafta liviana y su procesamiento no depende de la nafta pesada.

El fraccionamiento de la nafta de FCC en nafta liviana y pesada permite controlar el octanaje. Esto se debe a que, tal como lo muestra la Figura N° 8 , la mayoría de las olefinas en la nafta proveniente de FCC están concentradas en la nafta liviana. Desafortunadamente, en adición a la desulfuración, los catalizadores utilizados en hidrotratamiento promueven otras reacciones las cuales no son deseadas, una de estas reacciones es la saturación de olefinas, dicha reacción disminuye el octanaje. La configuración del proceso incluye el fraccionamiento de la nafta de FCC y el hidrotratamiento sólo de la nafta pesada; al hidrotratar sólo la nafta pesada se evitan mayores pérdidas de octanaje, ya que la misma tiene menor contenido de olefinas, tal como se puede observar en la Figura N° 8 (MARTINEZ, 2000)

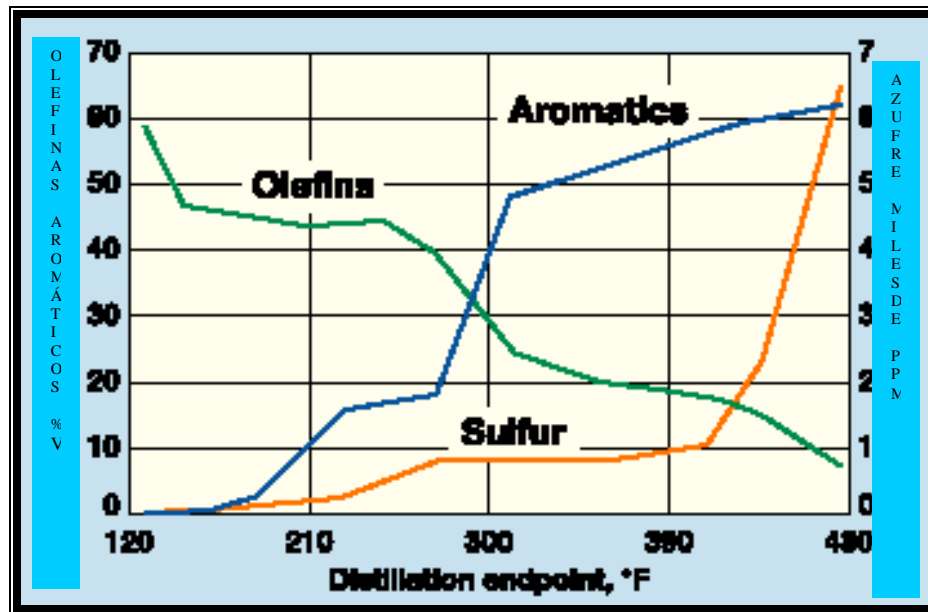


Figura N° 8: Composición típica de la nafta de FCC (SHOREY, 1999)

Cuando se acentúa la actividad de la hidrodesulfuración por encima del 90% se acelera la hidrogenación de las olefinas tal como se muestra en la siguiente figura.

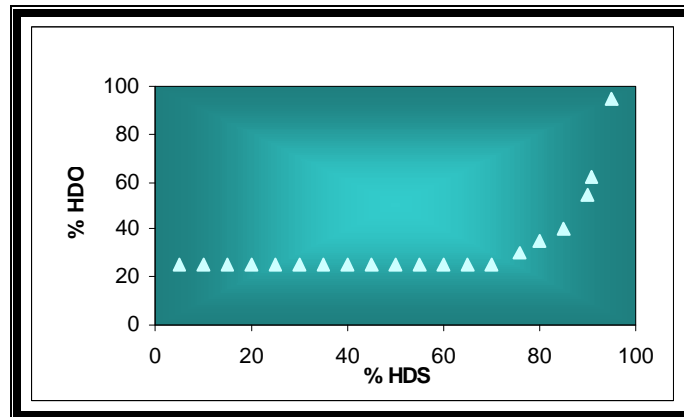


Figura N° 9: Porcentaje HDO en función del Porcentaje HDS (CDTECH, 2000)

En algunos países, existen especificaciones en cuanto al contenido de olefinas y aromáticos por ello los refinadores están siendo forzados a evaluar tecnologías para desulfurar naftas de craqueo catalítico.

La nafta proveniente de la unidad de FCC contribuye a las emisiones VOC, como consecuencia del alto RVP, también es una de las mayores fuentes para provocar las emisiones NOx porque tiene un alto contenido de olefinas, cuenta también con una alta concentración de aromáticos los cuales constituyen compuestos cancerígenos.

La reducción del azufre ayuda a reducir las emisiones SOx y al mismo tiempo las emisiones del tipo NOx. Aproximadamente el 40% de

las olefinas presentes en la nafta de FCC son C₅ las cuales contribuyen al RVP y pueden ser utilizadas como alimentación a las unidades de alquilación y eterificación. (NOCCA, 1995)

Actualmente existen distintos procesos para desulfurar naftas provenientes de la unidad de craqueo catalítico mediante post-tratamiento. Entre ellos se encuentran: Isal[®] de PDVSA INTEVEP-UOP, Octgain[®] de Mobil, Scanfining de Exxon, Prime G desarrollado por el Instituto Francés del Petróleo (IFP), CD Hydro y CDHDS de CDTECH, IRVAD de Black and Veatch Pritchard Inc. y Szorb desarrollado por Phillips. En la Tabla N° 6 se encuentran clasificadas estas tecnologías según la forma en la que operan; en la Tabla N° 7 se puede observar el nivel de desarrollo de las mismas.

Tabla N° 6: Clasificación de las tecnologías según la forma de operación

FORMA DE OPERACIÓN	TENOLOGÍAS
Recuperación de octanaje	<ul style="list-style-type: none"> • ISAL • OCTGAIN
HDS Selectivo	<ul style="list-style-type: none"> • SCANFINING • PRIME G
Destilación Catalítica	<ul style="list-style-type: none"> • CD HYDRO/ CD HDS
Adsorción sobre sólido	<ul style="list-style-type: none"> • SZORB • IRVAD

Tabla N° 7. Tecnologías para desulfurar gasolinas

Compañía	Proceso	Nivel de desarrollo	Observaciones
Mobil (actualmente Exxon-Mobil)	Octgain	Escala banco Planta piloto Escala Comercial	Implementación de la tecnología en la Refinería Joliet propiedad de Mobil. Requiere continuar esfuerzos.
Exxon (actualmente Exxon-Mobil)	Scanfining	Escala banco Planta Piloto Escala Comercial	Implementación de la tecnología en Refinería a partir del año 2000.
IFP	Prime G	Escala banco Planta Piloto Escala Comercial	Implementación de la tecnología a escala comercial en Alemania
CDTECH	CDHydro CDHDS	Escala banco Planta Piloto Escala Comercial	El proceso consta de dos etapas: CDHydro: 3 unidades comerciales CDHDS: la primera unidad se instalará en el año 2000
PHILLIPS	SZORB	Escala banco Planta piloto	Próxima implementación comercial
PDVSA INTEVEP- UOP	ISAL	Escala banco Planta piloto. Primera licencia en Estados Unidos. Revamp de una unidad comercial (en operación desde 09/2000)	Actualmente se realizan pruebas a escala banco y planta piloto de apoyo técnico a la implementación comercial

En la siguiente tabla se exponen de manera resumida las características de algunas de estas tecnologías en cuanto a la pérdida de octanaje y a la pérdida de rendimiento.

Tabla N° 8: Características principales de las diferentes tecnologías para hidrodesulfuración de naftas

Proceso	Compañía	Pérdida Octanaje	Pérdida Rendimiento	Comentarios
HDT convencional		Mediana Alta	No	Requiere buscar fuentes para recuperar el octanaje
SCANfining	ExxonMobil/ Akzo Nobel Kellogg	Poca	No	Catalizador selectivo. Fácil instalación (revamps)
ISAL	PDVSA INTEVEP- UOP	No	Poco (proporcional al incremento de octanaje)	No hay pérdidas de octanaje (posibles ganancias). Fácil instalación (revamps)
Octgain	ExxonMobil	No	Si	No hay pérdidas de octanaje
Prime G	IFP	Poca	No	HDT y reformación

A continuación se describen brevemente cada una de estas tecnologías.

3.4.1 OCTGAIN

Octgain es una tecnología catalítica disponible bajo licencia de Mobil®. La tecnología es económica de implementar y fácil de operar. El hidrotratamiento de gasolinas Octgain es una alternativa de bajo costo para reducir azufre, nitrógeno y olefinas en gasolinas provenientes de FCC sin pérdida de octanaje. La disminución de olefinas es también necesaria para estar dentro de las regulaciones de gasolina de la Fase II de CARB (California Air Resources Board).

Octgain disminuye azufre y olefinas para ajustarse a los niveles requeridos; para ello emplea un sistema catalítico mediante el cual se remueve selectivamente azufre y se saturan olefinas sin caída de octano, lo cual está normalmente asociado al hidrotratamiento convencional.

Esta tecnología se encuentra actualmente instalada en Joliet refinería perteneciente a la compañía Mobil con fines de investigación, ya que la capacidad de dicha unidad es pequeña y podría considerarse como una planta piloto grande, esto quiere decir que se requieren continuar esfuerzos para poder llevar el proceso a escala comercial. En la siguiente figura se puede observar de manera esquematizada el proceso Octgain. (SARLI, 1995)

En la Figura N° 10, se observa un solo paso para lograr la conversión, sin embargo al revisar la patente N° 5.318.690 (U.S Patent N° 5.318.690) se puede notar que el proceso se realiza en dos etapas. En la primera etapa se realiza la desulfuración por hidrotratamiento convencional, durante esta etapa se saturan olefinas por lo cual

ocurre una pérdida de octanaje considerable. En la segunda etapa se recupera el octanaje perdido en la primera etapa mediante conversión utilizando la zeolita ZSM-5. Sin embargo los rendimientos en C5+ parecen ser bajos.

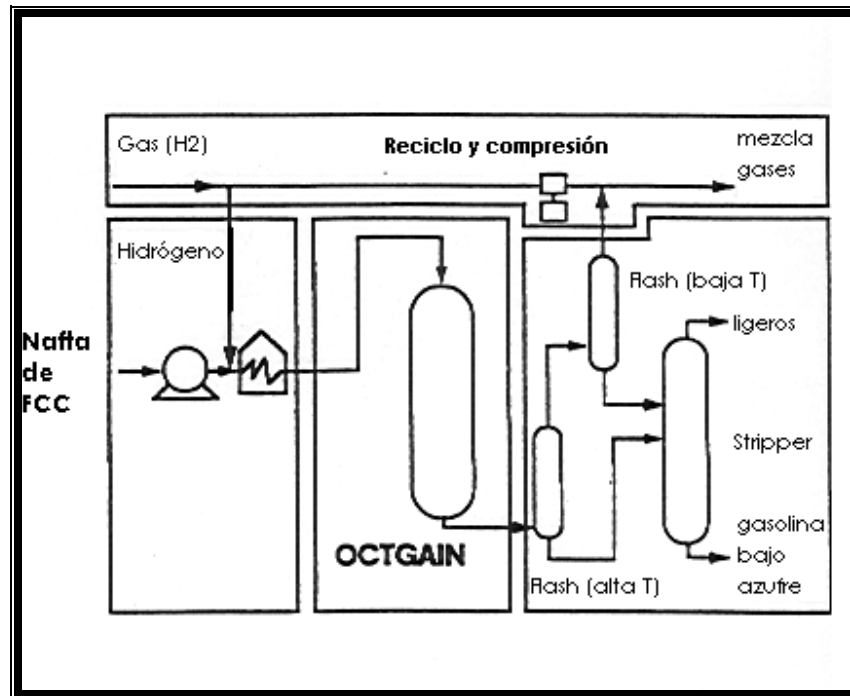


Figura N° 10: Proceso Octgain (SARLI, 1995)

3.4.2 Scanfining

Es un proceso que se caracteriza por remover el azufre presente en la nafta proveniente de la unidad de FCC. Esta tecnología combina un catalizador denominado RT-225 el cual ha sido desarrollado por Exxon y Akzo Nobel. En la Figura N° 11 se puede observar la configuración de este proceso.

Esta configuración utiliza un catalizador y las condiciones de operación óptimas para lograr cumplir con el objetivo de minimizar el contenido de azufre sin perder octanaje. El RT-225, es un catalizador

selectivo el cual está específicamente diseñado para lograr una alta relación entre la hidrodesulfuración y la hidrogenación de olefinas HDS/HDO y la saturación de la olefina.

La tecnología Scanfining, ha sido probada en plantas pilotos con fracciones de nafta cuyo rango de ebullición se encuentra entre 104°C y 220°C. (ZACZEPINSKI, 1999)

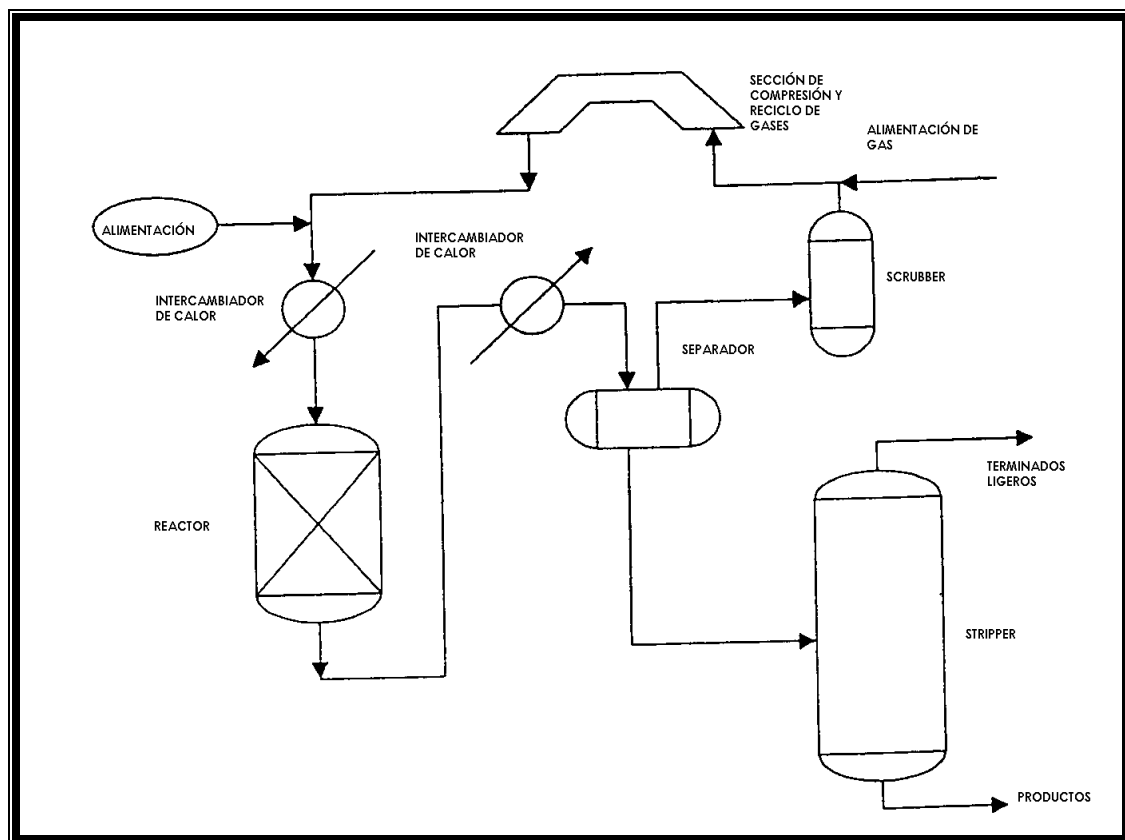


Figura N° 11: Configuración del proceso de Scanfining (ZACZEPINSKI, 1999)

El procesamiento de cargas con alto contenido de azufre disminuye el octanaje, para tratar dichas cargas se requiere hidrodesulfuración profunda en la cual no es posible controlar la hidrogenación de olefinas, ya que a partir de un 90% de

hidrodesulfuración (HDS), la saturación de olefinas (HDO), se hace incontrolable, tal como se puede observar en la Figura N° 9. Esta característica es una de las principales limitaciones de la tecnología Scanfining.

Las compañías Mobil y Exxon, se unieron para formar lo que ahora se denomina Mobil-Exxon, como se puede observar en la Tabla N° 7 ambas compañías cuentan con tecnologías para desulfurar naftas provenientes de la unidad de craqueo catalítico como lo son Octgain y Scanfining, al estudiar dichas tecnologías la compañía nueva integrada por Mobil y Exxon ha decidido seguir desarrollando investigaciones para completar la tecnología Scanfining ya que la misma presenta menos limitaciones que Octgain.

3.4.3 Prime G

Es un proceso de hidrodesulfuración de naftas craqueadas desarrollado por el Instituto Francés del Petróleo (IFP), el mismo, utiliza un sistema de reacción en el cual se emplea un sistema catalítico que permite llevar a cabo la desulfuración de la carga evitando las reacciones de polimerización.

Las condiciones de diseño del proceso no permiten la saturación de los aromáticos. Este proceso permite desulfurar la nafta sin traer como consecuencia pérdidas en el octanaje. La pérdida de octanaje depende de la rata de desulfuración, la composición de la gasolina y especialmente del contenido de olefinas.

En la Figura N° 12, se puede observar de manera esquematizada el proceso Prime G. (NOCCA, 1995)

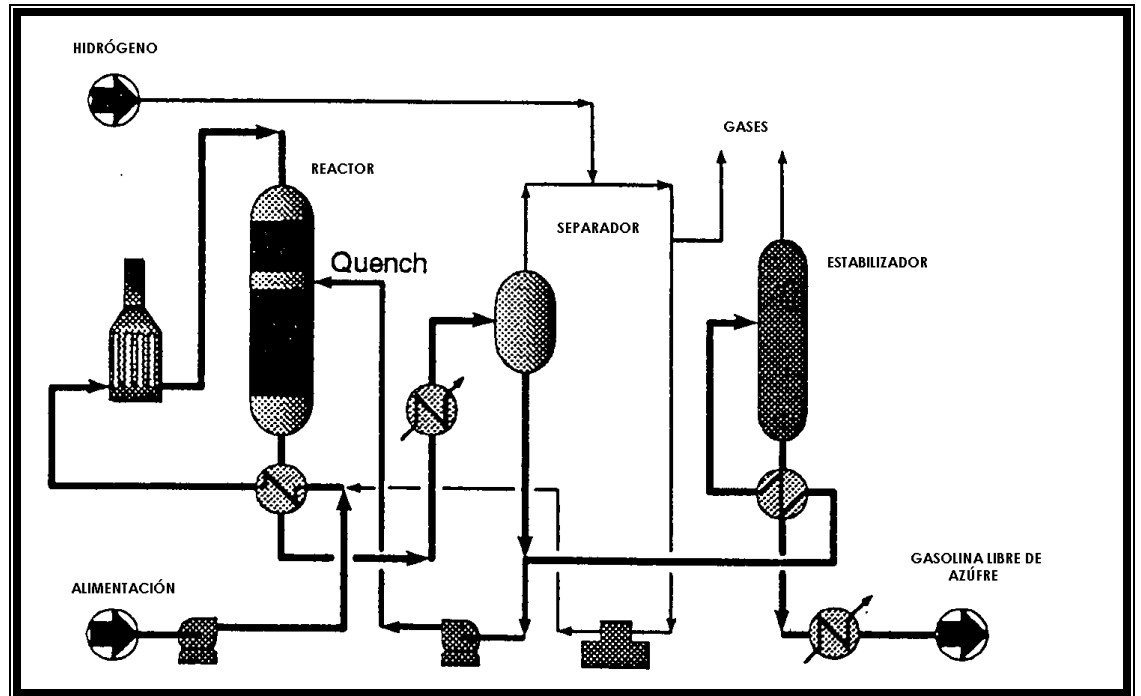


Figura N° 12. Hidrodesulfuración de naftas mediante el proceso Prime G. (NOCCA, 1995)

Se piensa, que el procesamiento de cargas con alto contenido de azufre está limitado en esta tecnología, ya que como se explicó en la sección 3.4.2, se debe realizar HDS profunda en la cual la hidrogenación de olefinas no se puede controlar (Ver Figura N° 9).

Al igual que Scantfining, Prime G, realiza una hidrodesulfuración selectiva, mediante este tipo de operación solo se puede lograr llegar hasta un nivel de 80 ppm en el producto y como se puede observar en la Figura N° 4, la tendencia es llegar para el año 2005 hasta 5 ppm de azufre en la gasolina.

3.4.4 CDHydro-CDHDS

Es una tecnología para remover el azufre que se encuentra en la nafta proveniente de la unidad de FCC propuesta por CDTECH. Es un proceso de destilación catalítica que consiste en la recombinación de azufre y olefinas.

La tecnología propuesta por CDTECH contempla dos pasos o etapas de conversión, la primera es llamada CDHydro, debido a que en esta etapa se realiza el proceso de hidrogenación, la segunda etapa es la denominada CDHDS ya que en esta sección ocurre la hidrodesulfuración. Estas dos etapas de operación se pueden observar en la Figura N° 13.

En este proceso las naftas livianas, medianas y pesadas son desulfuradas por separado a las condiciones óptimas que requiere cada una, para luego ser utilizadas en otros procesos o mezcladas.

En la Figura N° 13, se puede apreciar como la nafta proveniente de la unidad de FCC entra en la columna CDHydro. En esta columna los mercaptanos reaccionan con el exceso de diolefinas para producir compuestos de azufre más pesados, el remanente de diolefinas es parcialmente saturado para convertirlo en olefinas mediante hidrogenación.

La corriente que sale por el fondo de la columna CDHydro es alimentada a la columna CDHDS en donde la nafta mediana y pesada son desulfuradas mediante la acción de un catalizador en

dos zonas separadas. Las condiciones de HDS son optimizadas para cada fracción para poder alcanzar la reducción de azufre deseada con la mínima saturación de olefinas posible. (REPORTE CDTECH, 1996)

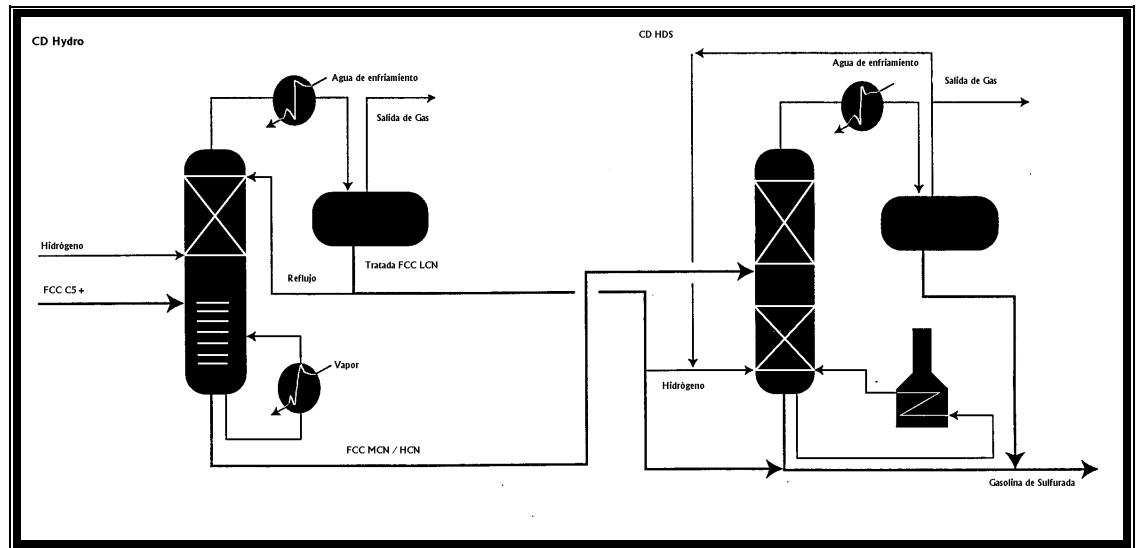


Figura N° 13: Esquema simplificado de la tecnología CDTECH (REPORTE CDTECH, 1996)

3.4.5 IRVAD

El Proceso Irvad, ha sido desarrollado por Robert Irvine de Black and Veatch Pritchard Incorporation. El nombre es derivado de IRVine y ADSorption. Este proceso está patentado en Estados Unidos bajo el número 5.730.860 desde marzo de 1998.

El proceso permite tratar naftas provenientes de la unidad de FCC y de la unidad de coquificación retardada. La Figura N° 14 muestra el esquema simplificado del proceso IRVAD.

Esta tecnología utiliza un adsorbente sólido. El adsorbente se pone en contacto con la corriente líquida en un adsorbedor de múltiples etapas para producir hidrocarburos tratados. El adsorbente se regenera haciéndolo pasar a través de un reactivador. Una vez que se ha reactivado el adsorbente el mismo es recirculado al adsorbedor. (IRVINE, 1999)

Este proceso requiere continuar esfuerzos para poder competir a nivel comercial con todas las tecnologías disponibles en la actualidad, IRVAD cuenta actualmente con unidades banco y piloto, sus niveles de investigación no son suficientes para competir con las tecnologías que se presentan en la Tabla N° 7.

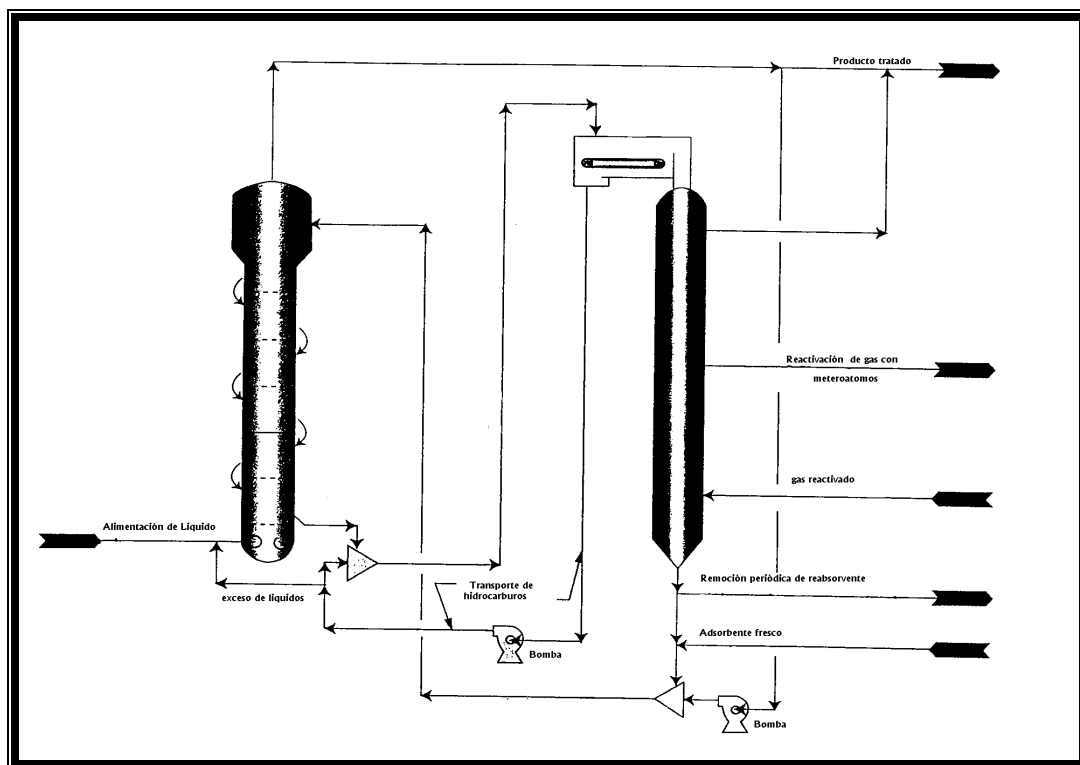


Figura N° 14: Esquema simplificado del Proceso IRVAD (IRVINE, 1999)

3.4.6 SZORB

Es una tecnología desarrollada por Phillips Petroleum Company para desulfurar naftas provenientes de la unidad de craqueo catalítico. Como se mostró en la Tabla N° 6, esta tecnología se basa en la adsorción sobre un sólido.

El adsorbente sólido desarrollado por Phillips, arranca el átomo de azufre de la molécula, este átomo de azufre es retenido en el adsorbente mientras que el resto del hidrocarburo es retornado a la corriente del proceso que se encuentra vaporizada. Debido a la manera como se realiza la hidrodeshulfuración, no hay posibilidades de formación de sulfuro de hidrógeno en la corriente de producto lo cual a su vez previene la recombinación de olefinas con sulfuro de hidrógeno para formar mercaptanos. (GREENWOOD, 2000)

Esta tecnología cuenta en la actualidad con unidades a escala banco y planta piloto, se requieren continuar esfuerzos al respecto para lograr llevar la tecnología a una escala comercial; sin embargo la producción del adsorbente sólido es costosa, lo cual repercute notablemente a la hora de estudiar la economía del proceso, este hecho puede ser considerado como uno de las principales limitantes de esta tecnología.

En la siguiente sección, se encuentra descrito el proceso ISAL.

3.5 Proceso ISAL

El proceso ISAL® de INTEVEP-UOP, utiliza un sistema catalítico de lecho fijo para la producción de gasolinas de alta calidad con alto octanaje, bajo contenido de azufre y olefinas. Este proceso es una efectiva solución económica para refinerías con demandas de gasolinas reformuladas de bajo azufre y alto octanaje con una baja inversión de capital. La principal ventaja del proceso ISAL® es que opera un amplio rango de desulfuración de naftas, con sustanciales beneficios en las especificaciones de los productos. (MARTINEZ, 2000)

Las ventajas de este proceso son las siguientes (MORILLO, 1997):

- Reduce el contenido de azufre hasta niveles inferiores a 5 ppm.
- Reduce significativamente el contenido de olefinas.
- Mantiene constante el contenido de aromáticos.
- No se observan reducciones de octanaje.
- Altos rendimientos de productos líquidos.

En líneas generales, esta tecnología es amigable por presentar los esquemas típicos de hidrotratamiento, su instalación se ajusta a las unidades y condiciones de operación existentes. En definitiva representa una alternativa competitiva en el área de reformulación de naftas.

El proceso ISAL utiliza un catalizador bifuncional, en base a una zeolita. Las zeolitas catalizan reacciones ácidas, de las cuales las más importantes son el craqueo y el hidro craqueo y/o la hidroisomerización.

El craqueo se efectúa sobre los catalizadores ácidos, mientras que el hidro craqueo se lleva a cabo sobre zeolitas que han sido impregnadas o intercambiadas con especies que presentan actividad hidro/deshidrogenante. En la siguiente figura se puede observar la transformación que se efectúa sobre el catalizador bifuncional.

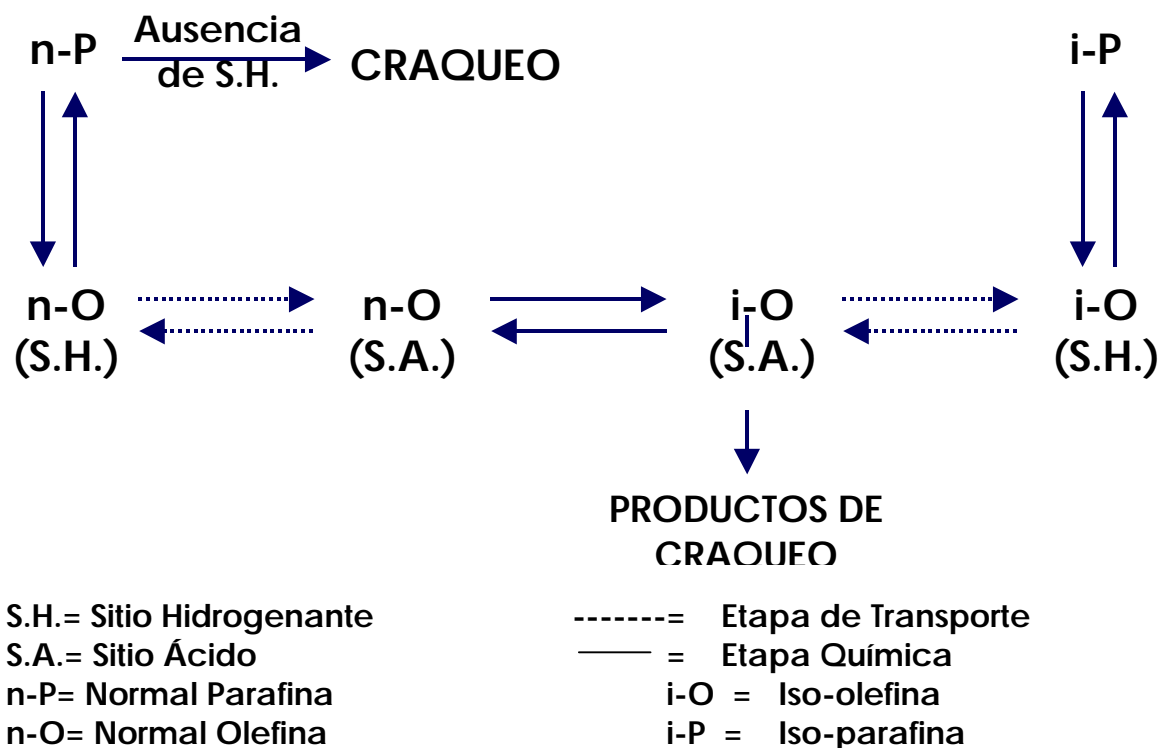


Figura N° 15. Fundamento de la catálisis bifuncional (PROCESO ISAL, 2000)

ISAL incrementa el octanaje convirtiendo selectivamente los componentes que tienen bajo octanaje en alto octanaje, esto se logra mediante reacciones de hidrocraqueo y reacciones de producción de isoparafinas, sin embargo no se descartan ganancias adicionales por otro tipo de reacciones como la isomerización. La Figura N° 16 muestra el octanaje RON en función de la estructura y el número de átomos de carbono de diversos compuestos que generalmente están presentes en las gasolinas. Mediante la utilización de esta figura se puede entender como disminuyendo el peso molecular de una determinada familia de hidrocarburos se está incrementando el octanaje RON.

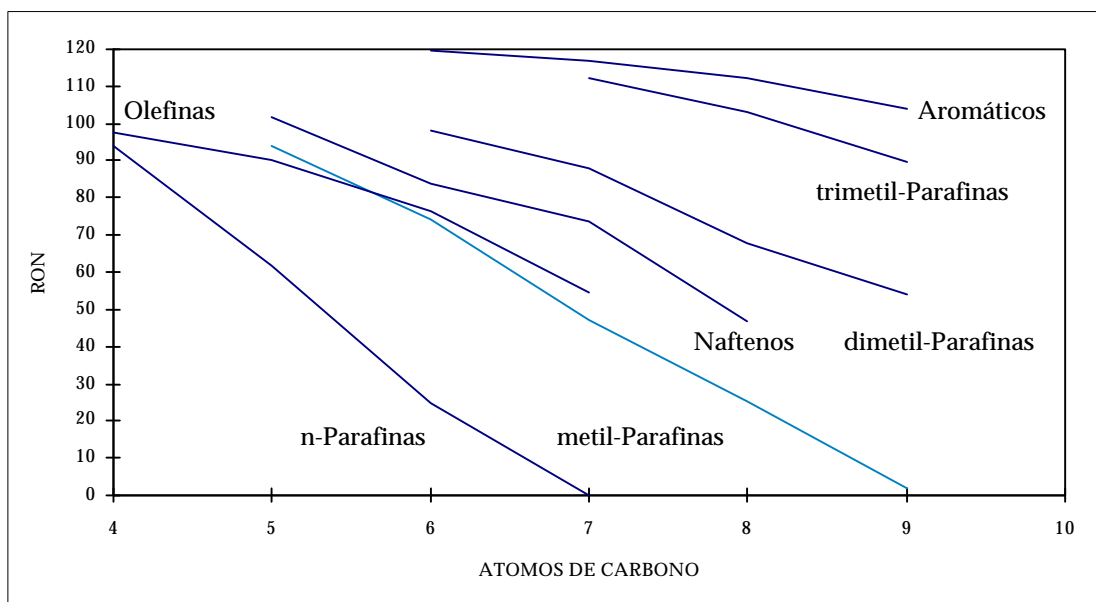


Figura N° 16. Octanaje RON como función de la estructura y el tamaño de los hidrocarburos (PROCESO ISAL, 2000)

El esquema simplificado del proceso ISAL se puede observar en la Figura N° 17.

Aplicaciones del Proceso ISAL

El proceso ISAL, se puede aplicar en el procesamiento de naftas provenientes de la unidad de craqueo catalítico. Las naftas provenientes de las unidades de coquificación retardada se caracterizan por tener un alto contenido de azufre, por lo tanto si se diluye la nafta proveniente del proceso de coquificación con nafta de la unidad de FCC, es posible tratarla por medio de este proceso. También es posible tratar naftas vírgenes pesadas conocidas como HVN.

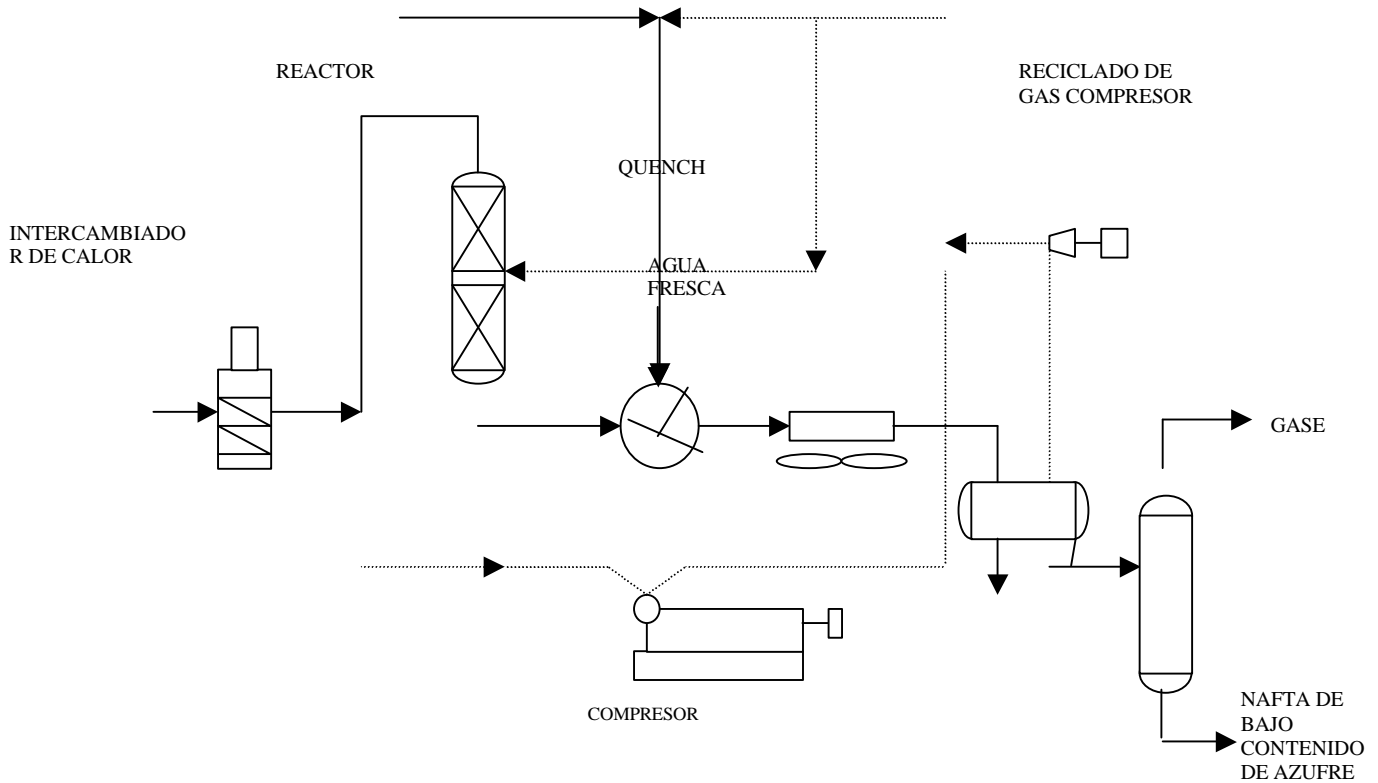


Figura N° 17: Esquema simplificado de la tecnología ISAL (MARTINEZ, 2000)

4 PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo, se presenta la metodología seguida para llevar a cabo las pruebas experimentales, se describen los equipos a utilizados, se presenta el procedimiento experimental, y se define el cronograma de pruebas.

4.1 Metodología

En esta sección, se presentan de manera resumida las actividades realizadas para el desarrollo del presente trabajo de grado, y el consecuente cumplimiento de los objetivos perseguidos.

- Se realizó una revisión bibliográfica referente a las tecnologías disponibles actualmente para desulfurar naftas provenientes de la unidad de craqueo catalítico, especificaciones de la gasolina en el mercado actual y futuro, catálisis y procesos de conversión de naftas.
- Se realizaron pruebas experimentales en una planta escala banco utilizando n-octano como molécula modelo, al producto obtenido se le realizaron los análisis pertinentes para conocer el contenido de azufre, nitrógeno y análisis PONA.
- Para cumplir con el objetivo de homologación de una unidad banco con capacidad para 30-60cc de catalizador con respecto a una planta piloto que cuenta con un reactor con

capacidad para 100 cc de catalizador, se siguió un plan de experiencias según procedimiento de plantas piloto. Antes de realizarlo, fue necesario colocar un separador flash con una manta de calentamiento para tener un sistema de separación de productos igual que el de plantas piloto.

- Una vez realizada la homologación, se procedió a realizar las experiencias variando las condiciones de operación tales como: temperatura, velocidad espacial, relación hidrógeno carga y presión.
- Para estudiar el efecto de olefinas en la carga se utilizó 1-octeno y para determinar el efecto de nitrógeno se utilizó ciclohexilamina.
- Se estudió el efecto del contenido de azufre, mediante la realización de pruebas utilizando una carga proveniente de la unidad de conversión térmica.

4.2 Descripción del equipo

Para cumplir con uno de los objetivos como lo es el estudio de la funcionalidad del catalizador de hidroconversión de naftas con moléculas modelo a alta presión se utilizó una planta escala banco.

Para realizar la homologación de una unidad banco con planta piloto se realizaron las pruebas en otra planta que opera bajo el

mismo principio de hidrotratamiento pero que cuenta con mayor capacidad.

4.2.1 Estudio de la funcionalidad del catalizador de hidroconversión de naftas con moléculas modelo a alta presión

La planta a escala banco de Isal 2, está instalada dentro de una campana de extracción debidamente equipada con líneas para el suministro de los gases necesarios. El sistema está diseñado para operar a altas temperaturas y altas presiones. En la Figura N° 18 se puede observar el diagrama de la unidad con la que se trabajó. Esta planta consta de las siguientes secciones:

Sección A: Alimentación de la carga.

Sección B: Alimentación de gases.

Sección C: Reacción.

Sección D: Separación de productos.

Sección E: Control y recolección de productos líquidos.

Sección F: Control y recolección de productos.

Sección A: Alimentación de la carga

Consta de un cilindro metálico de almacenamiento y bombeo de carga líquida, de 264 ml de capacidad que funciona por desplazamiento vertical de un sistema cilindro émbolo actuado mecánicamente por un motor. El sistema de bombeo permite controlar de manera automatizada mediante un panel de control ubicado en su parte frontal las siguientes condiciones: el flujo de succión desde 0 hasta 6420 cc/h, el flujo de descarga desde 0 hasta 5400 cc/h, presión de operación y tiempo de bombeo. Este sistema está diseñado para operar a altas presiones.

Figura N° 18: Diagrama de la planta donde se realizaron las pruebas con n-octano

Sección B: Alimentación de gases

La introducción de los gases a la planta se realiza por medio de la utilización de dos líneas independientes de alta presión de hidrógeno y nitrógeno (frescos). El flujo de hidrógeno de alta presión es controlado mediante la utilización de una electroválvula marca Scott de rango 0-300 cc, dicha válvula fue calibrada utilizando un flujómetro que se instaló aguas abajo de la válvula reguladora de presión.

Sección C: Reacción

Las líneas de alimentación de carga líquida y de gas se mezclan para ingresar a la sección de reacción. Para garantizar que la corriente líquida y la gaseosa se mezclen antes de entrar al reactor, las mismas son calentadas antes del punto de mezcla mediante la utilización de una manta de calentamiento eléctrica en un rango de temperatura aproximado entre 80 y 100°C. Esta sección consta de un reactor tubular (flujo pistón) de lecho fijo vertical.

El reactor está recubierto por un sistema de calentamiento, el cual consiste en un horno de lámparas infrarrojas de radiación axial de forma cilíndrica con una chaqueta externa de enfriamiento. El reactor tiene un termopozo, donde una termocupla mide la temperatura interna del reactor. Para las experiencias con n-octano, el volumen del catalizador utilizado no requiere de la realización de un perfil de temperaturas, sólo se toma la temperatura en un solo punto.

La temperatura y flujo de gas se controlan desde el panel principal de control de la planta. Este panel de control cuenta con un micristar con el cual se controla la temperatura mediante la programación de secuencias predeterminadas de radiación para alcanzar y mantener la temperatura interna del reactor.

El reactor es de acero inoxidable, tiene 1.40 cm de diámetro interno, 1.90 cm de diámetro externo. En la Figura N° 19 se muestra el esquema de la carga del reactor. El catalizador que se introduce al reactor está diluido en carburo de silicio en una relación de 1:1 en volumen.

El lecho catalítico tiene una altura aproximada de 5cm y el mismo se ubica en la zona donde se puede garantizar un perfil de temperatura uniforme. Como se puede observar en la Figura N° 19, en ambos lados del lecho se coloca cerámica, la finalidad de la cerámica es compactar el lecho. El lecho en la parte inferior actúa como base del catalizador y el que se encuentra en la parte superior como dispensador de la mezcla reactiva sobre el lecho y como soporte mecánico de los fluidos sobre el mismo.

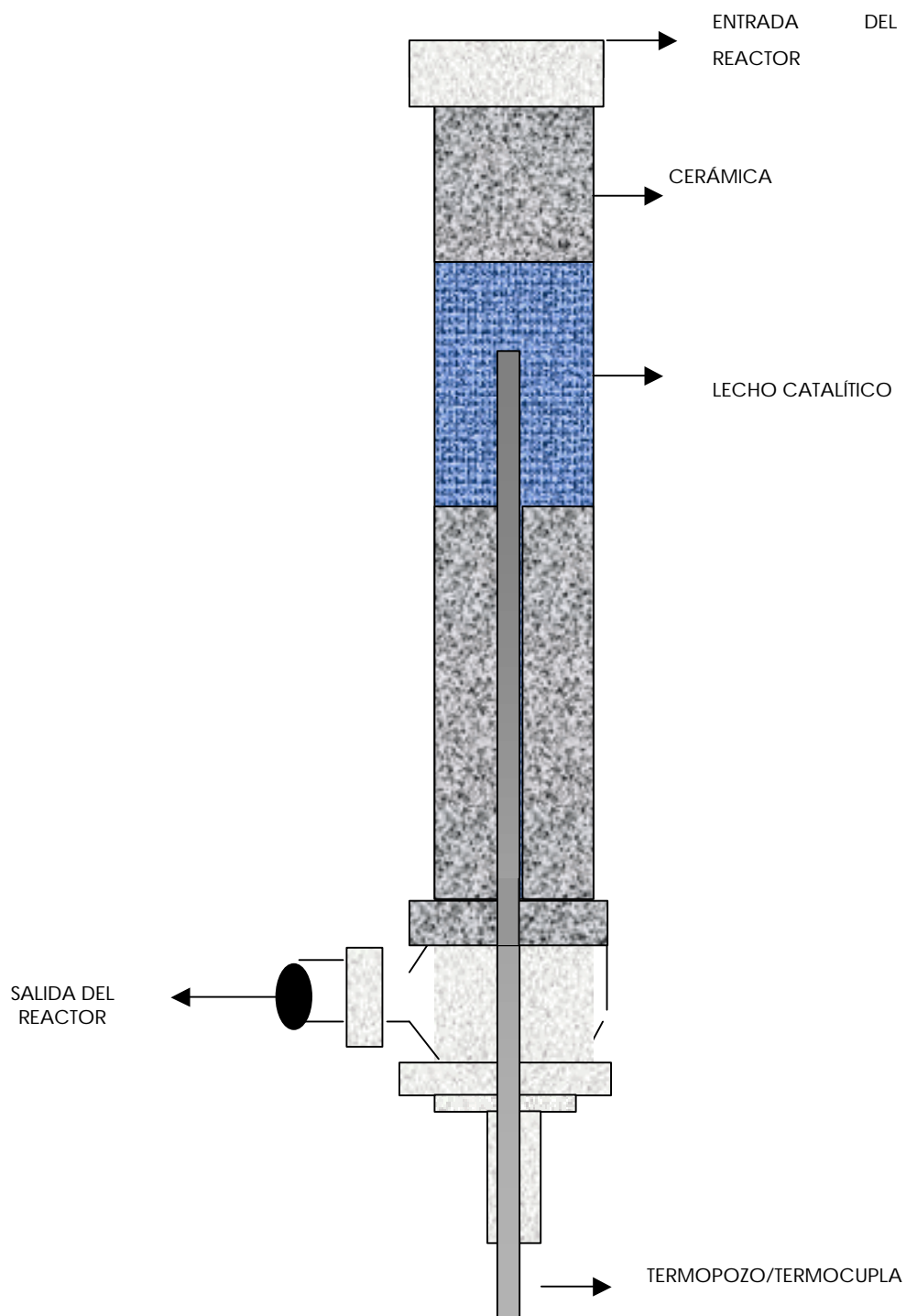


Figura N° 19. Esquema de la carga del reactor

Sección D: Separación de productos

A la salida del reactor, el efluente es condensado por un enfriador de doble tubo alimentado con agua fresca de suministro externo. La fracción no condensable de esta corriente asciende a la sección D, donde un separador de alta presión retorna la fracción de los gases que pudieran condensar.

Sección E: Control y recolección de productos líquidos

La corriente de productos líquidos que sale del reactor, junto con la corriente de gases condensados en el separador de alta presión, son enviados a la sección de control y recolección de productos líquidos, esta sección consta de una línea conductora de líquido que pasa por un visor, el cual permite llevar un control visual de la cantidad de líquido que puede ser recolectado durante la experiencia.

Sección F: Control y recolección de productos gaseosos

A esta sección se dirigen los gases que no condensaron, la misma consiste en una línea conductora de gases que posee una válvula tipo Back-Pressure, a la cual se le fija un valor de referencia igual a la presión operacional de la planta, esta válvula permite que pase el flujo de gas necesario para mantener en el proceso el valor de presión establecido.

4.2.2 Homologación de una unidad banco de alta presión con una planta piloto

En la Figura N° 20 se puede observar el esquema de la planta para la realización de las pruebas para lograr la homologación con planta piloto, la misma cuenta con las mismas secciones que la anterior.

En esta unidad se trabajó con carga real, el sistema de alimentación de la carga es diferente, la bomba es neumática. Otra notable diferencia es la capacidad, se pueden manejar flujos mayores de líquido y de gas. En la Figura N° 21 se puede observar la modificación realizada a la planta en la sección de obtención de productos líquidos. Este cambio se realizó para colocar el mismo sistema de recolección de productos líquidos que está instalado en planta piloto.

En planta piloto el separador es calentado hasta 65 °C y se encuentra al mismo nivel que el visor de líquidos. Por esta razón se colocó una manta de calentamiento al separador de la unidad banco.

4.3 Procedimiento Experimental

4.3.1 Activación del catalizador al operar con moléculas modelo

Al operar con catalizadores, es necesario activar las fases metálicas presentes. Esto consiste en la operación de convertir los óxidos de las especies metálicas en sulfuros, que son la parte más

Figura N° 20: Diagrama de la planta escala banco donde se realizaron las pruebas de homologación con planta piloto

Figura N° 21: Diagrama de la planta escala banco en la que se realizaron las pruebas de Homologación con planta piloto (Modificación de sistema de separación de productos)

activa para hidrotratamiento de estos metales, por lo que es necesario **Presulfurar** el lecho catalítico.

La técnica de Presulfuración del lecho catalítico empleada consiste en hacer reaccionar una mezcla presulfurante en presencia de hidrógeno a diferentes temperaturas. La carga presulfurante, es la mezcla del reactivo dispuesto para realizar el test catalítico, generalmente es la misma carga o una carga más limpia a la que se le coloca un agente presulfurante el cual puede ser disulfuro de carbono o dimetil disulfuro.

Proporciones:

- Reacciones modelo con n-octano, se mezclan por cada 100 cc de carga modelo, 1,34 cc de disulfuro de carbono.

Condiciones de Presulfuración:

- Presión : 400 psig
- Relación Hidrógeno/ Carga: 440 N v/v
- Flujo de Hidrógeno: 23,36 cc/min
- Flujo de carga presulfurante: 3,2 cc/h
- LHSV: 0,64 h⁻¹
- Temperatura : se realiza mediante una rampa de calentamiento

Rampa de calentamiento:

- 3 min 25 °C
- 30 min 155 °C
- 1h 155 °C
- 30 min 245 °C
- 2 h 245 °C

- 30 min 280 °C
- 1 h 280 °C

4.3.2 Activación del catalizador para homologar con plantas piloto

En las plantas piloto en las que se lleva a cabo el proceso ISAL el catalizador primero es sometido a un proceso de secado para retirar el agua que puede haber adsorbido el catalizador antes de su utilización, para de esta manera garantizar una mayor eficiencia en el proceso; por esta razón para realizar las pruebas de homologación se requiere que en la planta a escala banco antes de activar el catalizador el mismo sea secado. Para realizar el secado se presuriza la planta con nitrógeno a 100 psi y se calienta según la siguiente rampa de calentamiento.

- De 20 °C a 120 °C en 1h 40 min.
- Se mantiene a 120 °C durante 1h.
- Se incrementa la temperatura desde 120 °C hasta 180°C en 1h.
- Se mantiene a 180 °C durante 1 h.

Después del secado se realiza el proceso de premojado con la carga presulfurante para garantizar que el área del catalizador esté mojada antes de iniciar la presulfuración. Este proceso, se realiza con nitrógeno a 400 psi. Se trabaja según la siguiente rampa de calentamiento.

- Desde 20 °C hasta 150 °C (sin pasar carga)
- Al llegar a 150°C se comienza a pasar la carga al reactor manteniendo la temperatura durante 1h.

4.3.3 Arranque de la planta

El arranque de las dos plantas es igual tanto para la planta de mayor capacidad como para la planta en la que se realizan las pruebas con n-octano.

Se presuriza la planta con el gas de operación (Hidrógeno). El flujo de gas y el flujo de líquido son fijados y bombeados al sistema de reacción, en donde el lecho está básicamente premojado debido a la reacción previa de presulfuración.

Luego se inicia el calentamiento del reactor, dicho calentamiento se lleva a cabo en partes ya que se inicia a temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura más baja de reacción (rampa de calentamiento del reactor) en un tiempo prudente el cual para la planta en la que se trabaja con n-octano puede ser de 30 a 45 minutos, mientras que para la planta en la que se trabaja con carga real debe ser de dos horas, estas diferencias se deben a la capacidad de cada planta.

En el siguiente paso se deja fluir tanto el líquido como el gas, manteniendo fijas las condiciones de presión y temperatura de trabajo esperando un tiempo mínimo (tiempo de residencia) para estabilizar el sistema y asegurar que el producto recolectado sea el de la condición a evaluar. Este tiempo se calcula en función del volumen del reactor. Para el reactor con el que se está trabajando este tiempo puede ser de una o dos horas.

4.3.4 Seguimiento de las pruebas

Las experiencias son seguidas y caracterizadas mediante balances de masa, los cuales verifican la actividad del sólido probado en dicha experiencia mediante la caracterización de las condiciones de reacción y la calidad de los productos líquidos y gaseosos.

En el momento en que la reacción está en estado estable o estacionario (se ha superado el tiempo de residencia luego de arrancada la condición), se fija un momento inicial de tiempo en el cual será abierto el balance de masa. En este momento, el visor de productos líquidos deberá estar enrasado con la línea de referencia. Los productos gaseosos deben ser recolectados en un dispositivo dispuesto para ello (bolsas de recolección de gases), para enviarlos a analizar (cromatografía de gases).

El balance de masa se realiza, por un espacio de tiempo de una hora para el caso de la planta en la que se trabaja con n-octano y dos horas en la planta en la que se trabaja con carga real (en la mayoría de los casos. Una vez cumplido el tiempo de balance, los productos líquidos son drenados hasta la línea de referencia alcanzada en el momento de iniciar el balance.

Se debe cuantificar el flujo de salida de los gases, y luego el dispositivo recolector de gases (bolsas para gases) permitirá caracterizar la calidad de los gases producidos en el intervalo de tiempo de este balance. Los gases recolectados son analizados en cromatógrafos.

Al producto obtenido de las experiencias realizadas con n-octano se les realizó análisis PONA (cromatografía del producto líquido) y azufre mediante la técnica de fluorescencia de rayos X; mientras que en el caso del producto obtenido de las experiencias realizadas con carga real se les realizó análisis PONA, azufre, determinación de nitrógeno total por quimiluminiscencia según la norma ASTM 5792, gravedad API, octanaje MON según la norma ASTM 2699 y octanaje RON según la norma 2700.

Para realizar los cálculos relacionados con cierre de balance de masa, rendimiento líquido, porcentaje de hidrodesulfuración, porcentaje de hidrogenación de olefinas, pesos moleculares por familia entre otros se utilizó la herramienta Microsoft Excel. En el apéndice A se muestran ejemplos de los resultados del análisis PONA y de la cromatografía de gases.

4.3.5 Plan de Experiencias

En esta sección, se presenta el cronograma de pruebas que se siguió para cumplir con los objetivos definidos en este trabajo.

4.3.5.1 Homologación con respecto a planta piloto

Antes de iniciar las pruebas de homologación con planta piloto, se verificó que la planta a escala banco contara con todos los requisitos para garantizar una operación igual a la realizada en la planta piloto; se pudo observar que el sistema de separación de

productos que se encontraba aguas abajo del reactor no era el mismo, por lo que se realizó la respectiva modificación tal como se mostró en la Figura N° 21.

Dicha modificación consistió en colocar un separador "flash" al mismo nivel que el visor, a este separador también se le colocó una manta de calentamiento con la finalidad de operar a 65 °C, temperatura a la cual se realiza la separación en planta piloto para no tener productos de la fase gas en la fase líquida. También fue necesario colocar una línea de hidrógeno adicional, desde la entrada de este gas a la planta hasta el visor, con una válvula reguladora la cual sólo se abre a la hora de cerrar los balances. De esta manera se evitan caídas de presión al cerrar el balance de masa, es decir, al recolectar el producto que se ha acumulado en el visor.

El catalizador comercial utilizado para llevar a cabo todas las pruebas con carga real fue el denominado ISAL-2-REF-1, patentado por PDVSA INTEVEP – UOP.

El catalizador fue secado, premojado y presulfurado siguiendo la misma metodología que se utiliza normalmente en la unidad piloto al iniciar las pruebas para evaluar la estabilidad de los catalizadores de ISAL, estos procedimientos se encuentran explicados en la sección 4.2 de este trabajo. Para realizar la homologación se corrió en la planta a escala banco una experiencia usando las mismas condiciones experimentales que las usadas en una experiencia previa en planta piloto.

En la Tabla N° 9 se presentan las experiencias para cumplir con el objetivo de la homologación.

Tabla N° 9: Condiciones de operación a las que se realizaron las pruebas de homologación con planta piloto

EXPERIENCIA	1	2	3
Temperatura (°C)	290	360	370
Presión (psi)	600	500	500
LHSV (1/h)	1,5	3,0	3,0
Rel H ₂ /HC N v/v	400	250	250
CARGA	HDT	nC ₇ +	nC ₇ +

La experiencia 1 se realizó con una carga proveniente de un proceso de hidrotratamiento, razón por la cual dicha carga no contiene azufre, ni olefinas; este punto es de suma importancia ya que siempre se realiza al probar un nuevo catalizador o introducir una nueva carga en planta piloto, es considerado un blanco. Las condiciones 2 y 3, se realizaron con carga nC₇ +, la cual presenta las características típicas de las naftas provenientes de la unidad de craqueo catalítico (ver Figura N° 8), en la Tabla N° 10 se encuentran las principales características de estas cargas.

Tabla N° 10: Características de las naftas utilizadas en la realización de las pruebas.

Característica	HDT	nC ₇₊
Análisis PONA(% p)		
Parafinas	21,56	13,01
Iso-parafinas	36,83	18,71
Olefinas	0	15,46
Naftenos	37,54	13,01
Aromáticos	3,25	48,59
Azufre (ppm)	<10	919
RON	55,8	90,7
MON	56,6	79,2
° API	62,6	45
Nitrógeno	<5	47

Para verificar que la unidad a escala banco efectivamente homologara con plantas piloto, se cerraron todos los balances de masa realizados en cada condición, para lo cual se contabilizaron los flujos en volumen tanto de líquido como de gas (estos flujos fueron medidos cada media hora durante cada balance, ya que la planta no está automatizada), se recogieron los gases productos de craqueo en bolsas especiales para ser enviados a analizar mediante cromatografía de gases, tal como se indicó en la sección 4.3.4.

4.3.5.2 Efecto de las variables operacionales

Para el estudio de las condiciones de operación se trabajó con la carga nC₇ +, que cuenta con las características que se muestran en la Tabla N° 10, es importante señalar que el orden de las experiencias para esta parte se determinó de manera tal de evitar la desactivación del catalizador.

La primera variable de operación estudiada fue la temperatura; en la Tabla N° 11 se presenta el plan experimental que se siguió para estudiar el efecto de la temperatura sobre el catalizador.

Tabla N° 11: Plan de Experiencias (Efecto temperatura)

EXPERIENCIA	2	3	4	5
Temperatura (°C)	360	370	390	410
Presión (psi)	500	500	500	500
LHSV (1/h)	3,0	3,0	3,0	3,0
Rel H ₂ /HC N v/v	250	250	250	250
CARGA	n C ₇ +	n C ₇ +	n C₇ +	n C ₇ +

La experiencia N° 4 se tomó como condición base para realizar el estudio del efecto de las variables de operación.

La segunda variable operacional estudiada fue la velocidad espacial, en este caso se realizaron tres puntos; velocidad espacial 1,5 h⁻¹ ; 3 h⁻¹; 5 h⁻¹ dejando fija la temperatura en 390 °C, la presión en 500

psi y la relación hidrógeno carga en 250 N v/v para cada punto de velocidad espacial tal como se muestra en la Tabla N° 12. No se trabajo con velocidades espaciales por encima de 5,0 h⁻¹ por limitaciones con la planta (el rango de la electroválvula no lo permite), lo mismo ocurre para velocidades espaciales menores a 1,5 h⁻¹.

Tabla N° 12: Plan de Experiencias (Efecto de la velocidad espacial)

EXPERENCIAS	6	4	7
Temperatura (°C)	390	390	390
Presión (psi)	500	500	500
LHSV (1/h)	1,5	3,0	5,0
Rel H ₂ /HC N v/v	250	250	250
CARGA	n C ₇ +	n C₇ +	n C ₇ +

Para estudiar el efecto de la relación hidrógeno/carga se realizaron las experiencias que se muestran en la Tabla N° 13. Se realizaron tres puntos 150 N v/v, 250 N v/v y 450 N v/v.

Se debe proporcionar suficiente hidrógeno para suplir la cantidad requerida por las reacciones involucradas en el proceso y el exceso necesario para cumplir con la mínima presión parcial de hidrógeno requerida a la salida del reactor. (PROCESOS DE HDT, 1997).

El manual de procesos de hidrotratamiento desarrollado en PDVSA INTEVEP, considera aceptable que la relación hidrógeno/carga a la entrada del sistema de reacción sea de tres a cinco veces el consumo de hidrógeno.

Por esta razón, para determinar el valor de la relación hidrógeno/carga mínima se hizo referencia en el consumo de hidrógeno obtenido en experiencias realizadas previamente en planta piloto, este valor fue multiplicado por tres y resultó ser menor que 150 N v/v, por lo que se decidió tomar como relación hidrógeno/carga mínima dicho valor.

Tabla N° 13: Plan de Experiencias (Efecto de la relación hidrógeno carga)

EXPERENCIAS	8	4	10
Temperatura (°C)	390	390	390
Presión (psi)	500	500	500
LHSV (1/h)	3,0	3,0	3,0
Rel H ₂ /HC N v/v	150	250	450
CARGA	n C ₇ +	nC₇ +	n C ₇ +

El efecto de la presión, se evaluó mediante la realización de tres experiencias, al igual que al estudiar el efecto de las otras variables se dejó fija la temperatura en 390 °C, la velocidad espacial en 3 h⁻¹, y la relación hidrógeno carga en 250 N v/v. En la Tabla N° 14 se presenta

el plan que se siguió para llevar a cabo el estudio del efecto de presión.

Tabla N° 14: Plan de Experiencias (Efecto de la presión)

EXPERENCIAS	8	4	10
Temperatura (°C)	390	390	390
Presión (psi)	300	500	800
LHSV (1/h)	3,0	3,0	3,0
Rel H ₂ /HC N v/v	250	250	250
CARGA	N C ₇ +	N C₇ +	N C ₇ +

4.3.5.3 Efecto de carga

Para estudiar el efecto del contenido de olefinas sobre el desempeño del catalizador, se dopó la carga nC₇ + con 1-octeno. Esta carga originalmente tenía un contenido aproximado de olefinas de 15% en peso, alcanzando por el dopaje 20% y 25% en peso. Estas pruebas se realizaron con la finalidad de evaluar la respuesta del catalizador ante una carga con mayor contenido de olefinas. Las condiciones de operación para estudiar tanto el efecto de olefinas, como el de azufre, y el de nitrógeno fueron las de la experiencia base (experiencia 4) descritas en la sección anterior.

Para investigar el efecto del nitrógeno en la carga se dopó con ciclohexilamina la carga, siendo el contenido de nitrógeno de la carga original de aproximadamente 50 ppm. Se usaron dos contenidos de nitrógeno más para ver la respuesta del catalizador como resultado del dopaje uno con 100 ppm y otro con aproximadamente 200 ppm.

Para estudiar el efecto de azufre, también se utilizó una nafta proveniente de una unidad de conversión térmica (HKN) cuyo contenido de azufre es de 8200 ppm.

4.3.5.4 Molécula modelo (n-octano)

Para realizar el estudio de funcionalidad con molécula modelo se seleccionó el n-octano, por ser una de la parafinas características en las naftas provenientes de FCC. Se operó a temperaturas más bajas ya que esta molécula es sumamente reactiva.

La prueba con n-octano se realizó a diferentes velocidades espaciales: 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 h⁻¹. La temperatura a la cual se realizaron estas experiencias fue 280 °C, la presión 400 psi y la relación hidrógeno carga de 440 N v/v, diferentes a las usadas con la carga real ya que el objetivo era comparar con un catalizador de ISAL previo el cual ya había sido evaluado a estas condiciones de operación.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El presente capítulo comprende el análisis de los resultados de las experiencias experimentales realizadas para cumplir con los objetivos del presente trabajo de grado.

5.1 Homologación con respecto a planta piloto

Para realizar la homologación de la unidad banco con un reactor con capacidad para 30cc de catalizador, con respecto a una planta con capacidad para 100cc, se realizaron tres pruebas, tal como se indicó en la sección 4.3.5.1.

Para realizar la comparación es necesario realizar cálculos para conocer el porcentaje de desviación de la unidad banco respecto a la planta piloto.

El porcentaje de desviación se calculó tomando como valor teórico el reportado en planta piloto y como valor experimental el obtenido en la planta banco según la siguiente ecuación:

$$\%desviación = \frac{(\text{valor teor} - \text{valor exp})}{\text{valor teor}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

valor teor: resultado obtenido en planta piloto.

valor exp: resultado obtenido en planta banco.

En la Tabla N° 15, se pueden observar los valores obtenidos en planta piloto y los obtenidos en la unidad banco, al realizar la experiencia 1, en la cual se utilizó la nafta identificada como HDT (ver Tabla N° 10) a las condiciones que se muestran en la Tabla N° 9.

Tabla N° 15: Resultados Experiencia 1. Homologación

	Planta Piloto	Planta Banco	% desviación
Balance de Masa	93,28	92,43	0,91
Rend C5+ real	82,45	75,17	8,83
RON	79,5	78,8	0,88
MON	77,8	77,3	0,64
% HDS	-----	-----	-----
% HDO	-----	----	----

Como se puede observar en la Tabla N° 15 la experiencia 1 muestra un cierre de balance de masa en aproximadamente 93%. El porcentaje de desviación obtenido es de 0,91%, lo que quiere decir que en cuanto al balance de masa para esta condición la unidad banco si homologa con plantas piloto; sin embargo el aspecto importante a discutir en esta condición es el valor en el que cierra el balance de masa.

En esta condición hay una gran producción de gases como consecuencia del craqueo de la carga, dicha alimentación tiene un alto contenido de parafinas e iso-parafinas, familias que se craquean

fácilmente; esto indica que se debe mejorar el sistema para contabilizar los gases.

El porcentaje de rendimiento C_{5+} fue más alto en planta piloto que en planta banco presentando un porcentaje de desviación de aproximadamente 9% tal como se puede observar en la Tabla N° 15. Puede ocurrir que la temperatura en el separador "flash", donde se separa el producto que sale del reactor no sea la apropiada para esta condición y parte de los compuestos que deben salir como líquido estén saliendo como gas.

Es importante señalar que en planta banco el catalizador se encuentra en un régimen de actividad inicial razón por la cual se están generando más gases y menos líquido.

También se debe tomar en cuenta que en planta piloto se cuenta con un controlador de nivel, mientras que en la unidad a escala banco el cierre de balance se realiza abriendo una válvula, la cual se cierra cuando el líquido en el visor llegue a la línea de referencia, tal como se explicó en la sección 4.3.4, esta situación trae un error asociado al pesar el producto que se recolectó en cada balance influyendo de esta manera en el porcentaje de rendimiento líquido y en el cierre de balance de masa.

En cuanto al octanaje RON y MON, para la experiencia 1, el producto obtenido presentó un porcentaje de desviación del 0,88% para el RON y 0,64% para el MON, es decir, en cuanto al octanaje en el producto la planta banco también homologa con planta piloto.

El porcentaje de hidrodesulfuración y el porcentaje de hidrogenación de olefinas, no se calcularon en esta experiencia ya que la carga utilizada es una nafta hidrotratada cuyo contenido de azufre es menor de 10 ppm y no contiene olefinas. (Ver Tabla N° 10)

En la Tabla N° 16, se presentan los resultados obtenidos al realizar la segunda prueba del plan de experiencias de planta piloto. En la Tabla N° 17 se muestran los resultados obtenidos al realizar la tercera prueba. Ambas experiencias se realizaron con la carga que se identificó como nC₇ +, la cual cuenta con las características típicas de una nafta proveniente de la unidad de craqueo catalítico.

Tabla N° 16: Resultado Experiencia 2. Homologación

	Planta Piloto	Planta Banco	% desviación
Balance de Masa	97,43	98,92	-1,53
Rend C5+ real	96,65	96,22	0,45
RON	84,4	85,8	-1,66
MON	77,5	78,0	-0,65
% HDS	99,2	97,60	1,61
% HDO	91,51	91,37	0,15

La experiencia 2, se realizó a una temperatura de 360 °C, observándose que los porcentajes de desviación con respecto a planta piloto no son mayores al 1,7%.

La experiencia 3 se realizó a 370 °C, los resultados obtenidos que se muestran en la Tabla N° 17, indican un porcentaje de desviación de 4%, mayor a los anteriores.

Tabla N° 17: Resultados Experiencia 3. Homologación

	Planta Piloto	Planta Banco	% desviación
Balance de Masa	97,15	95,23	1,97
Rend C5+ real	96,32	92,35	4,12
RON	84,2	87,1	-3,44
MON	78,4	78,8	-0,51
% HDS	99,9	97,39	2,51
% HDO	91,51	90,80	0,47

Los balances de masa para la experiencia 2 y 3 cierran en valores mayores que la experiencia 1. Esto se debe a que la carga utilizada no tiende a craquearse y formar gases tan fácilmente como ocurre con la carga HDT.

Comparando entre las experiencias 2 y 3, en la experiencia 2 el cierre de balance de masa es mejor que en la experiencia 3, esto se debe al efecto producido por la temperatura. A mayor temperatura se favorecen las reacciones de craqueo a las cuales están asociadas la producción de gases, la medición del flujo de gases no es precisa en la unidad banco por lo que este hecho influye a la hora de cerrar el balance de masa.

El porcentaje de rendimiento líquido en las experiencias 2 y 3 es mayor, que en la experiencia 1, esto se debe principalmente a las características que presenta la carga alimentada, tales como: contenido de parafinas e iso-parafinas y nitrógeno. La carga HDT, presenta mayor contenido de parafinas e iso-parafinas que la carga nC₇+. (Ver Tabla N° 10).

El octanaje RON para la segunda condición presenta una desviación de -1,66%, lo que quiere decir que el valor obtenido experimentalmente en la unidad banco es mayor que el que se obtuvo en la prueba realizada a las mismas condiciones en planta piloto. Para la tercera condición de homologación el porcentaje de desviación obtenido fue de -3,44%, lo que indica que se repite la tendencia anterior.

En la planta banco el grado de conversión es mayor que en planta piloto, razón por la cual el octanaje en la unidad banco es mayor que en planta piloto. Esto se debe a que en la planta banco el catalizador se encuentra en un régimen de actividad inicial ya que el tiempo de operación a esta escala es menor en comparación con planta piloto.

El octanaje MON presenta una desviación del -0,65% para la experiencia 2 y una desviación del -0,51% para la tercera experiencia. Ello se debe a que la tercera experiencia es más severa en cuanto a temperatura por lo que hay un mayor porcentaje de craqueo, el cual se refleja al observar el porcentaje de rendimiento líquido que a su vez

es menor para la experiencia 3 tal como se puede observar en la Tabla N° 17.

A mayor hidrocraqueo se concentran los aromáticos en el producto líquido lo que trae como consecuencia un incremento del octanaje. Este hecho se encuentra explicado con mayor detalle en la sección donde se discuten los resultados obtenidos al estudiar el efecto de la temperatura. (Ver sección 5.2.1)

Las diferencias en cuanto al porcentaje de hidrodeshulfuración en planta piloto y banco son atribuidas a la técnica con la que se determina el contenido de azufre en el producto, como se mencionó anteriormente, la forma para contabilizar el azufre es la denominada fluorescencia de rayos X. Esta técnica tiene un porcentaje de error que se hace mayor a medida que es más pequeño el contenido de azufre. Por ejemplo para un valor reportado de 50 ppm de azufre la incertidumbre es de ± 20 ppm. (AKZO NOBEL. HYDROPROCESSING, 2000)

El porcentaje de HDO, presenta una desviación del 0,15% con respecto a planta piloto para la experiencia 2 y del 0,47% para la experiencia 3, lo que quiere decir que el porcentaje de hidrogenación de olefinas es el mismo tanto en planta banco como en planta piloto.

Los porcentajes de desviación obtenidos indican que la unidad banco reproduce los valores de planta piloto, razón por la cual la planta banco puede ser utilizada para realizar planes experimentales de planta piloto y obtener resultados confiables.

Desde el punto de vista económico resulta conveniente contar con una planta banco que genere los mismos resultados que en planta piloto. Es por esta razón que es recomendable que dicha planta sea automatizada para opere de manera continua.

En planta piloto las experiencias se realizan de manera continua y en la unidad banco se hacen paradas todos los días, este hecho puede afectar la vida del catalizador, por lo que se recomienda colocar instrumentación que permita controlar los siguientes parámetros: el nivel en el tanque de alimentación a la planta y en el visor donde se recolecta el producto, el flujo másico de gas y de líquido a entrada y la salida de los mismos, también es necesario la instalación de un cromatógrafo de gases en línea, para lograr que la planta opere de la misma manera que en planta piloto.

5.2 Efecto de las variables operacionales

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al variar las condiciones de operación tales como: temperatura, velocidad espacial, relación hidrógeno carga y presión.

5.2.1 Efecto de la Temperatura

Como se indicó en la sección 4.3.5.2, para estudiar el efecto de la temperatura se utilizó la carga identificada como nC_{7+} , generándose los resultados de las experiencias 2 y 3 donde las temperaturas fueron de 360 °C y 370 °C, adicionalmente se realizaron experiencias a 390 °C y 410 °C.

Los parámetros más relevantes a la hora de estudiar este efecto son los siguientes: rendimiento líquido C₅₊, octanaje RON y MON, contenido de azufre (% HDS), peso molecular y saturación de olefinas (%HDO).

En la Figura N° 22, se presenta el porcentaje de rendimiento C₅₊ real en función de la temperatura, el cual se obtiene mediante el cociente producto entre alimentación. La tendencia es la esperada ya que a mayor temperatura, mayor hidrocraqueo y menor rendimiento líquido.

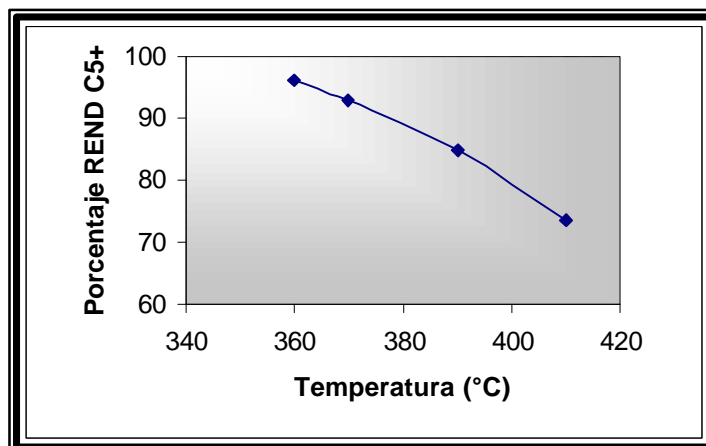


Figura N° 22: Porcentaje de Rendimiento C₅₊ en función de la Temperatura

A medida que aumenta la temperatura, el porcentaje de rendimiento líquido es menor como consecuencia del craqueo de los productos más livianos tal como se puede observar en la Figura N° 22.

Los aromáticos son más pesados por lo que se quedan en la fase líquida obteniéndose por lo tanto un producto con mayor octanaje.

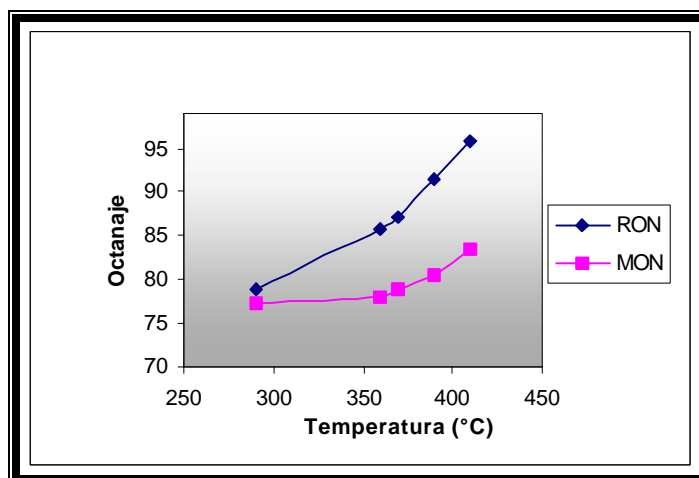


Figura N° 23: Octanaje en función de la temperatura

En la Figura N° 23 se puede observar cómo incrementa el octanaje RON y MON a medida que aumenta la temperatura. Este incremento en el octanaje con la temperatura, es consecuencia de: la concentración de los aromáticos, la disminución del peso molecular de las familias de parafinas, iso-parafinas y aromáticos, así como también producto de una posible aromatización de las iso-olefinas.

La pendiente del octanaje RON es mayor que la pendiente del octanaje MON, para justificar este hecho se pueden observar las tablas de octanaje RON y MON para la familia de los aromáticos, dichas tablas se presentan en el apéndice B del presente trabajo.

Para observar el incremento de los aromáticos con la temperatura, se realizó el cálculo del delta molar, En el apéndice C, se presentan las figuras correspondientes a los deltas molares para las familias de aromáticos, naftenos, n-parafinas, iso-parafinas y olefinas.

En la Figura N° 24 se muestra el incremento del delta de aromáticos con la temperatura.

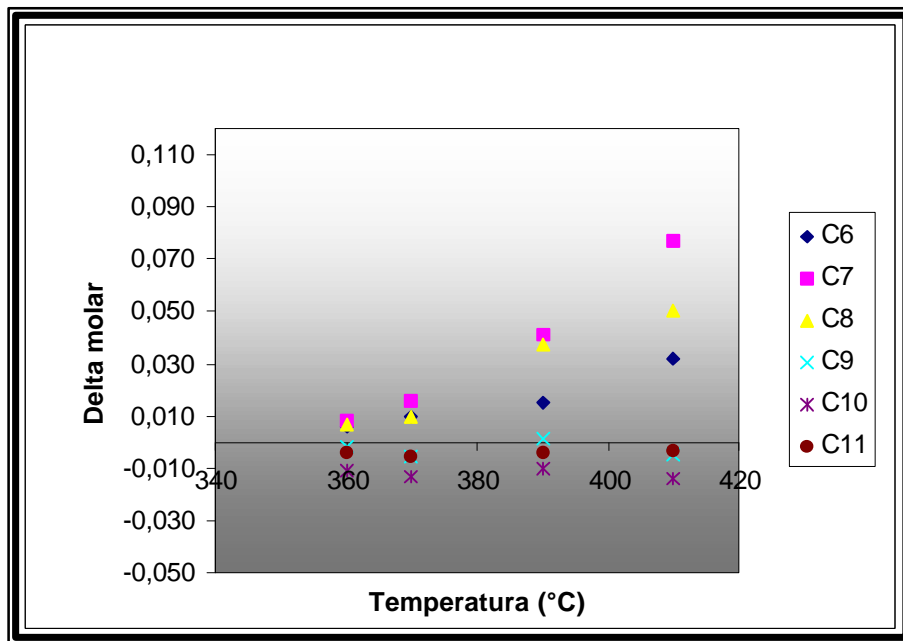


Figura N° 24: Delta molar aromáticos en función de la temperatura

Una vez realizado este cálculo se verificó la dependencia del incremento de los aromáticos con el porcentaje de rendimiento de líquido. En la Figura N° 25 se puede observar como a medida que el porcentaje de rendimiento C₅₊ es menor el delta molar de aromáticos aumenta. En el apéndice C se encuentra una figura en la que se

representa el delta molar de aromáticos versus el delta de rendimiento C₅₊

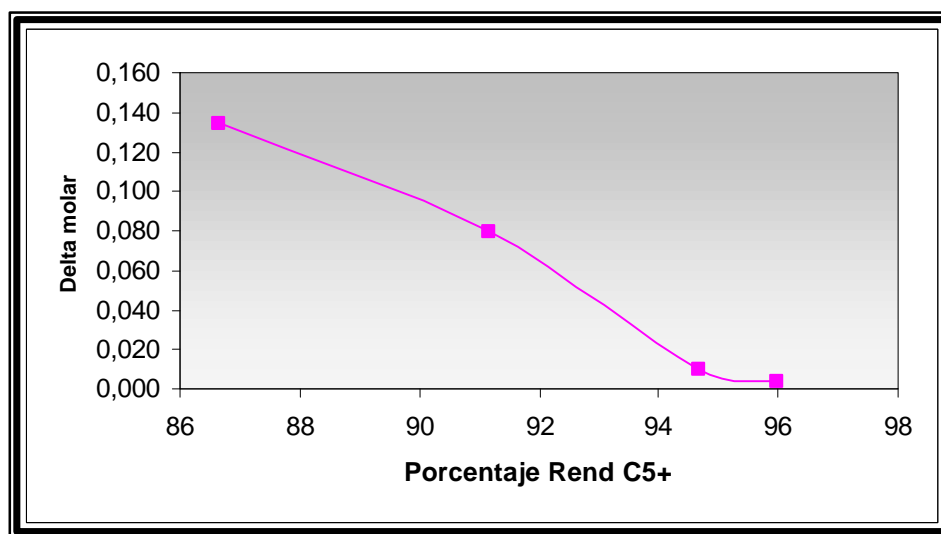


Figura N° 25: Delta molar de aromáticos en función del Porcentaje de Rendimiento C₅₊

En la Figura N° 26, se presenta el peso molecular de cada familia versus temperatura. A mayor temperatura menor es el peso molecular. Al tener un producto con menor peso molecular se incrementa el octanaje según la Figura N° 16 que se encuentra en la revisión bibliográfica donde se presenta el octanaje RON como función de la estructura molecular y el tamaño del hidrocarburo.

El peso molecular disminuye como consecuencia de las reacciones de hidrocraqueo asociadas.

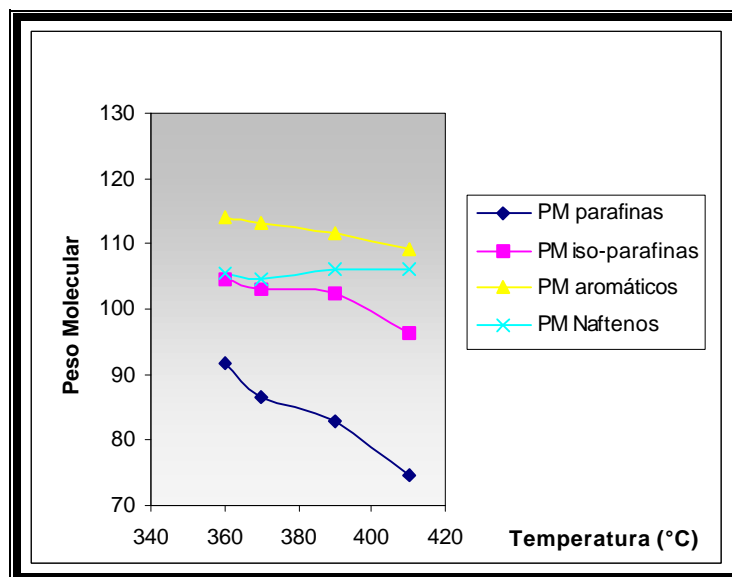


Figura N° 26: Peso molecular en función de la temperatura.

El peso molecular de las olefinas no se encuentra representado en esta figura ya que el mismo es calculado tomando en cuenta el análisis PONA; en los productos obtenidos para cada condición el contenido de olefinas siempre fue pequeño en comparación con las parafinas, isoparafinas, naftenos y aromáticos (ver Tabla N° 18) razón por la cual el error asociado en el método se hace mayor y por lo tanto no se toma en cuenta al representar el peso molecular en función de la temperatura (lo mismo ocurre para el caso de las otras variables operacionales tales como: velocidad espacial, relación hidrógeno/carga y presión).

En la Tabla N° 18 se presenta el porcentaje en peso para la familia de las parafinas, isoparafina, olefinas, naftenos y aromáticos en la carga y en el producto obtenido al operar a las condiciones de la experiencia base. La experiencia base se realizó a 390°C de

temperatura, 500 psig de presión, una velocidad espacial de $3,0 \text{ h}^{-1}$ y 250 N v/v de relación hidrógeno carga.

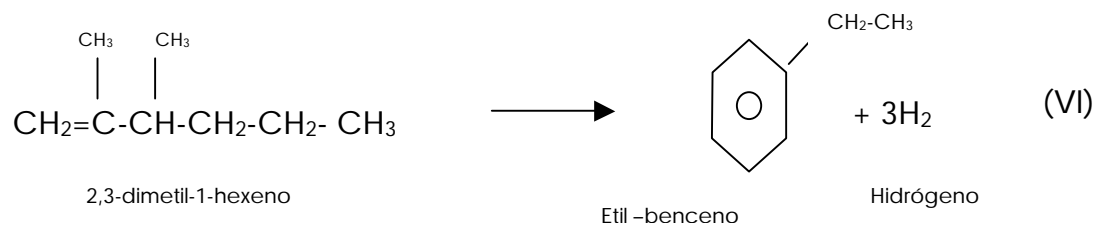
Tabla N° 18: Análisis PONA de la carga y de la experiencia base

% peso Familia	Carga	Experiencia base
Parafinas	3,024	4,29
Isoparafinas	18,715	23,17
Olefinas	15,460	2,16
Naftenos	13,011	12,42
Aromáticos	48,594	57,27

El catalizador ISAL-2 REF-1, disminuye el contenido de olefinas, incrementa el de iso-parafinas, mantiene los naftenos e incrementa ligeramente las n-parafinas (ver Tabla N° 18). El incremento de las iso-parafinas también se pudo observar al trabajar con n-octano. (Ver sección 5.3.4), aunque no se descarta que también se originen de la hidrogenación de iso-olefinas contenidas en la carga.

La reacción de formación de aromáticos a partir de iso-olefinas se comprobó utilizando un programa desarrollado en PDVSA INTEVEP, el cual permite conocer la termodinámica de una determinada reacción trabajando a altas presiones, el programa se denomina TERMO 4 y el mismo fue programado en FORTRAN.

En la Tabla N° 19 se muestran los resultados de la corrida de simulación de una reacción en la que se obtiene un aromático a partir de una iso-olefina. La reacción simulada es la siguiente:



Aunque esta reacción puede estar impedida por la hidrogenación, se utilizó el programa TERMO 4 para determinar si el incremento de aromáticos a partir de iso-olefinas estaba favorecido termodinámicamente.

Tabla N° 19: Termodinámica de la formación de aromáticos a partir de iso-olefinas

Temperatura (°C)	Delta entalpía (Kcal)	Delta entropía (Ca)	Delta Gibbs (Kcal)
340	36,8	239,9	-93
350	37,1	240,4	-95,1
360	37,4	240,9	-97,2
370	37,7	241,4	-99,3
380	38	241,9	-101,5
390	38,4	242,4	-103,6
400	38,7	242,9	-105,7
410	39	243,4	-107,9
420	39,4	243,9	-110

En tal sentido la simulación se realizó a la presión de trabajo (500 psi) y en el rango de temperaturas que se observa en la tabla anterior. La reacción está favorecida termodinámicamente por que los deltas de Gibbs son negativos.

En la Figura N° 27 se presenta el contenido de azufre en el producto en función de la temperatura de operación. El azufre en el producto disminuye a medida que la temperatura es mayor.

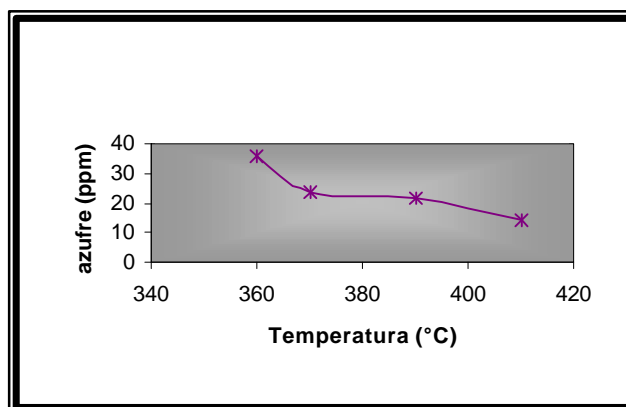
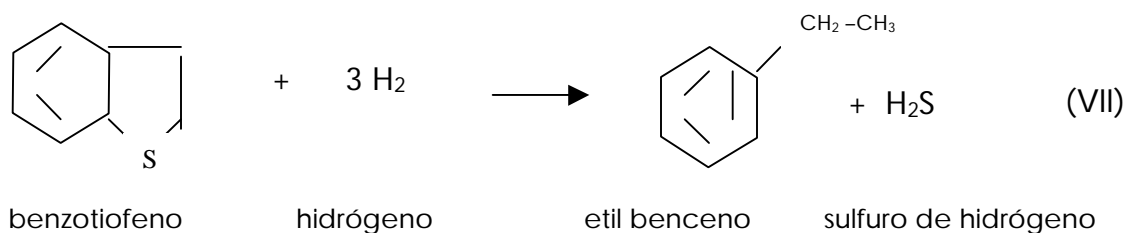


Figura N° 27: Azufre presente en el producto en función de la temperatura de operación

La reacción de hidrodesulfuración fue simulada utilizando el programa TERMO 4. La reacción simulada fue la siguiente:



Los resultados de la simulación de esta reacción se muestran en la Tabla N° 20.

Tabla N° 20: Termodinámica de la reacción de hidrodesulfuración

Temperatura (°C)	Delta entalpía (Kcal)	Delta entropía (Cal)	Delta Gibbs (Kcal)
340	-37,4	-15,7	-36,5
350	-37,5	-15,8	-36,5
360	-37,6	-15,9	-36,5
370	-37,7	-16,1	-36,4
380	-37,7	-16,2	-36,4
390	-37,8	-16,3	-36,4
400	-37,9	-16,4	-36,4
410	-38	-16,5	-36,4
420	-38	-16,6	-36,3

Se constata que la reacción de hidrodesulfuración propuesta como modelo al realizar es termodinámicamente factible ya que los deltas de Gibbs son negativos.

5.2.2 Comparación ISAL con un catalizador de HDT convencional

La data experimental obtenida al estudiar el efecto de la temperatura en el desempeño del catalizador fue utilizada para comparar el catalizador ISAL-2 REF-1 con un catalizador de hidrotratamiento convencional, el cual también disminuye el contenido de azufre, pero ocasionando pérdidas en el octanaje RON y en el MON. El cálculo de esta pérdida en el octanaje por HDT convencional se realizó mediante la utilización de un modelo desarrollado por PDVSA INTEVEP.

Para determinar los deltas de octanaje RON y MON el modelo compara el porcentaje de olefinas presentes en la carga con el porcentaje de olefinas presentes en el producto.

En la Tabla N° 21 se muestran las pérdidas de octanaje RON y MON con el catalizador de HDT convencional, expresado en delta de octano.

Tabla N° 21: Comparación del catalizador ISAL-2 REF-1 contra el catalizador de HDT convencional

Temperatura (°C)	360	370	390	410
Delta HDT RON	-10,74	-10,68	-10,24	-10,95
Delta ISAL RON	-4,90	-3,60	0,80	5,20
Delta HDT MON	-7,47	-7,39	-6,74	-7,79
Delta ISAL MON	-1,20	-0,40	1,40	4,30

El hidrotratamiento convencional presenta caídas en el octanaje como consecuencia de la saturación de las olefinas, ya que las mismas, se hidrogenan pasando de olefinas a parafinas; la familia de las parafinas presenta menor octanaje RON y MON que las olefinas.

El valor de la caída de octanaje para el HDT convencional es de aproximadamente 11 puntos en el rango de temperaturas estudiado, mientras que cuando se utiliza el catalizador ISAL se observa un incremento de octanaje con el aumento de la

temperatura. Por esta razón, el catalizador ISAL-2 REF-1 es una excelente opción para procesar naftas catalíticas.

5.2.3 Efecto de la velocidad espacial

Para determinar el efecto de la velocidad espacial, se varió este parámetro como sigue: 1,5 h⁻¹; 3,0 h⁻¹; 5,0 h⁻¹.

En la Figura N° 28, se muestra el octanaje RON y MON en función de la velocidad espacial. Se constata que el octanaje RON disminuye a medida que la velocidad espacial aumenta, mientras que el octanaje MON se mantiene prácticamente constante.

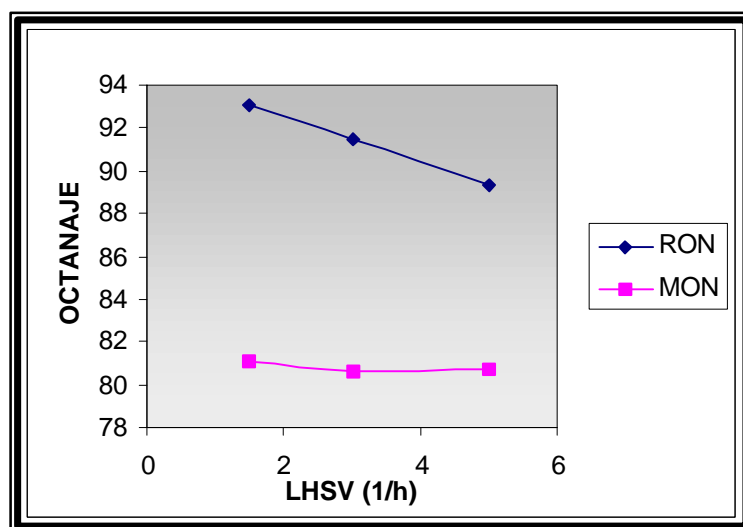


Figura N° 28: Octanaje como función de la velocidad espacial

Esta tendencia era de esperar, ya que a mayor velocidad espacial, disminuye el tiempo de contacto entre la carga y el catalizador, ocasionando disminución de la actividad en reacciones

tales como: hidrodesulfuración e hidroconversión involucradas en el proceso. (CURSO DE HDT, PDVSA 1990)

El octanaje RON disminuye con el aumento de la velocidad espacial, este hecho es consecuencia de la disminución de las reacciones de craqueo (principalmente), que están involucradas con el incremento en la concentración de aromáticos y por consiguiente se incrementa el octanaje (específicamente el RON).

En la Figura N° 28, se observa claramente que a una velocidad espacial de $1,5 \text{ h}^{-1}$ se obtiene un octanaje mayor que en el caso de $3,0 \text{ h}^{-1}$ y $5,0 \text{ h}^{-1}$ este resultado puede ser atribuido a que a mayores velocidades espaciales el contenido de aromáticos es menor, tal como puede ser observado en la Figura N° 29.

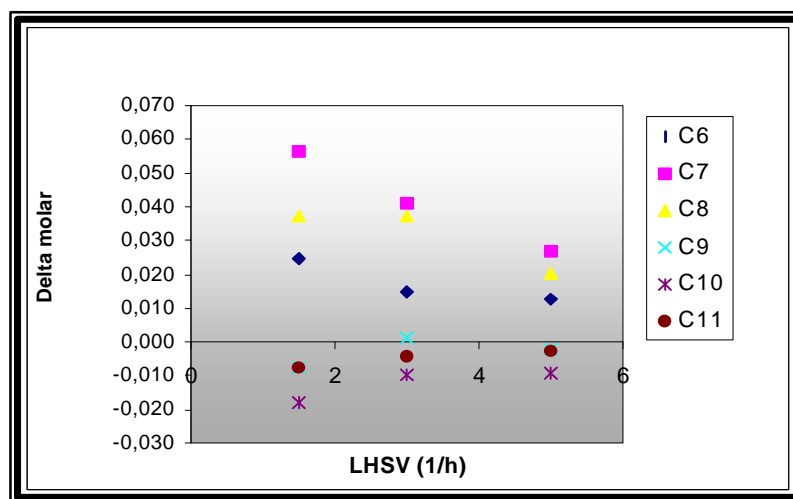


Figura N° 29: Delta molar aromáticos en función de la velocidad espacial

El contenido de aromáticos disminuye como consecuencia de una disminución de las reacciones de hidrocraqueo, razón por la cual se produce una menor concentración de los aromáticos.

Cabe mencionar que a menor velocidad espacial el rendimiento líquido es menor, debido al incremento de la conversión (específicamente hidrocraqueo) tal como se puede observar en la Figura N° 30, donde se muestra el porcentaje de rendimiento C₅ + en función de la velocidad espacial.

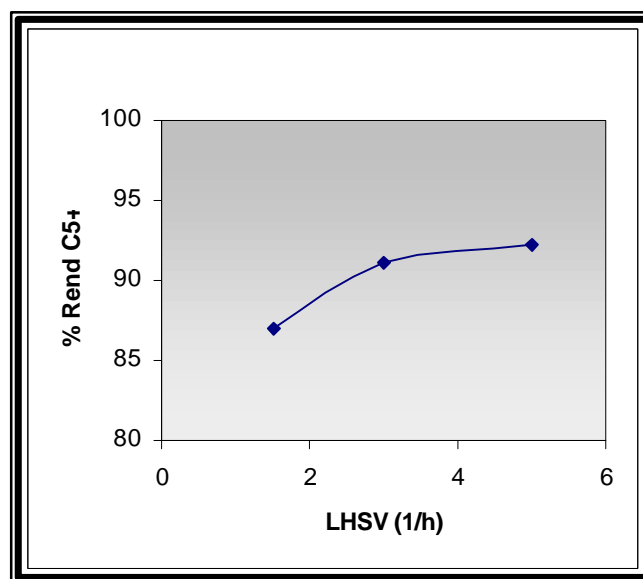


Figura N° 30: Porcentaje de Rendimiento en función de la velocidad espacial

El aumento en el octanaje también es atribuido a la disminución del peso molecular, como se muestra en la Figura N° 31 para cada familia de hidrocarburos. El peso molecular disminuye a medida que la velocidad espacial es menor.

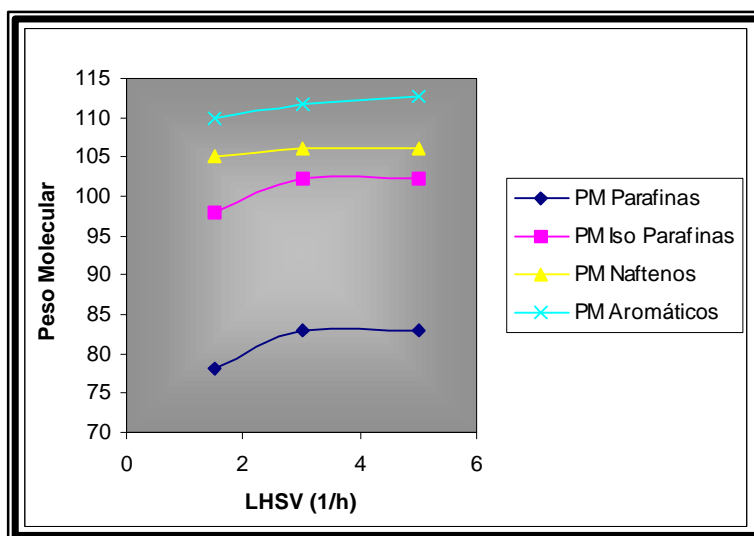


Figura N° 31: Peso molecular como función de la velocidad espacial

En cuanto a la hidrodesulfuración, los valores de azufre en el producto siempre por debajo de 25 ppm.

5.2.4 Efecto de la Relación Hidrógeno / Carga.

Para estudiar el efecto de la relación hidrógeno /carga sobre el desempeño del catalizador se realizaron tres condiciones: 150 N v/v, 250 Nv/v y 450 N v/v.

La Figura N° 32 muestra que variar la relación hidrógeno / carga no ejerce gran influencia en el octanaje, esto se debe a que el catalizador estuvo sometido en todas las pruebas a un régimen de alta hidrogenación. Al trabajar con naftas, la determinación de la relación hidrógeno/carga óptima se determina multiplicando el consumo de hidrógeno por tres ^(CURSO DE HDT, PDVSA 1990), al realizar esta

operación se pudo conocer que 150 Nv/v está por encima de este valor .

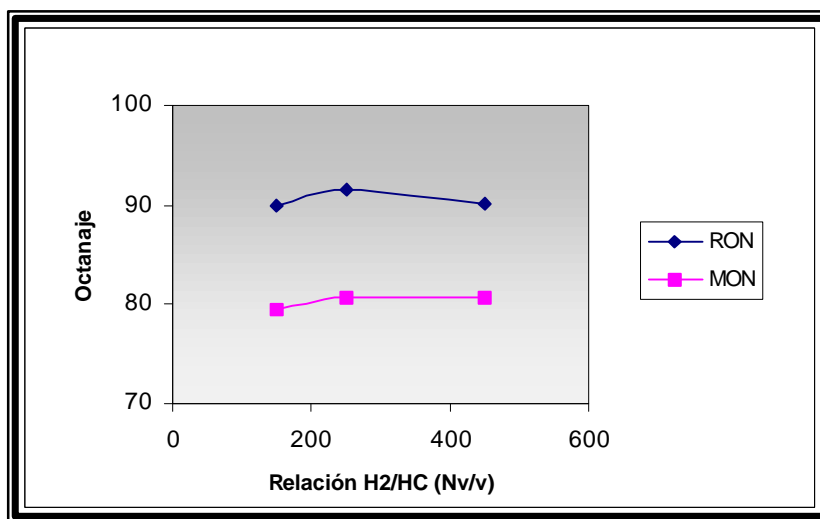


Figura N° 32: Octanaje como función de la relación hidrógeno carga

A mayor relación hidrógeno/carga el contenido de azufre en el producto es menor como consecuencia de la presencia de grandes cantidades de hidrógeno en el sistema lo cual favorece la reacción de hidrodesulfuración. Sin embargo, es importante señalar que la selección de la relación hidrógeno/carga esta influenciada por la economía del proceso y la estabilidad del catalizador, ya que la formación de coque se hace menos evidente al trabajar con altas relaciones hidrógeno/carga.

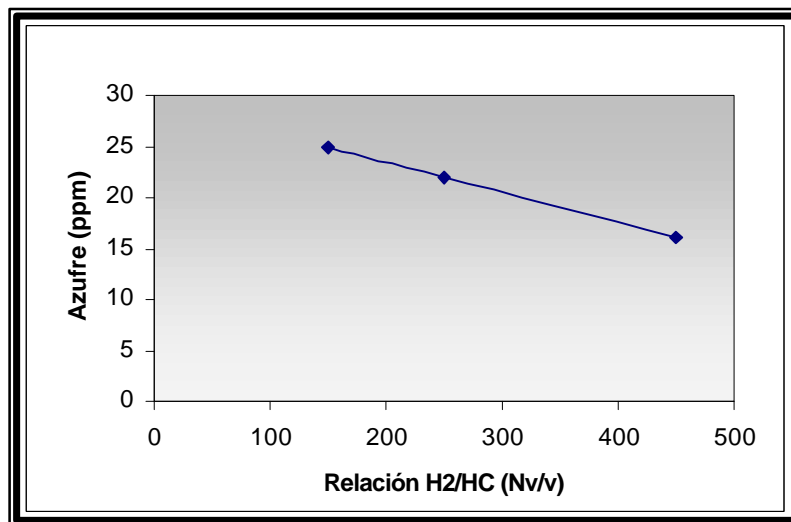


Figura N° 33: Contenido de azufre en el producto en función de la relación Hidrógeno/ Carga

5.2.5 Efecto de la variación de la presión

Para estudiar el efecto de la presión, se realizaron tres pruebas experimentales, siendo la mínima presión de trabajo 300 psi y la máxima de 800 psi.

En la Figura N° 34, se puede observar como varía el octanaje RON y el MON con la presión. El mayor octanaje se obtuvo al operar a 500 psi, siendo esta presión la óptima. El octanaje RON, aumenta al realizar la prueba a 500 psi y luego baja a la presión de 800 psi. Es posible que este hecho se deba a que a 800 psi ocurra hidrogenación de los aromáticos provocando disminución del octanaje.

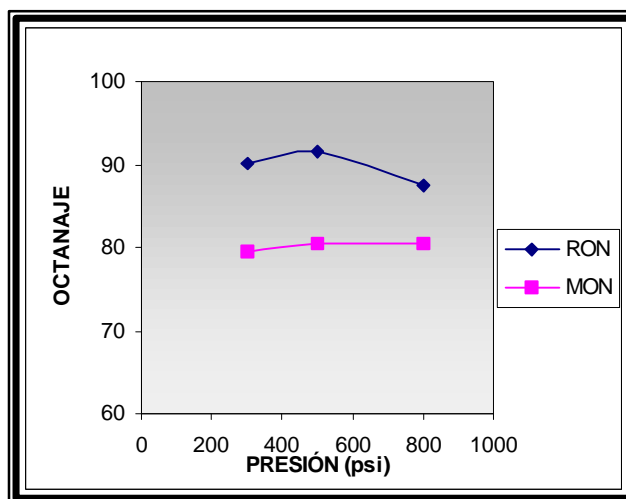


Figura N° 34: Octanaje en función de la presión

A fin de corroborar esta hipótesis, los resultados son expresados en porcentaje en peso para cada familia de hidrocarburos en función de la presión en la Figura N° 35, en la cual se constata una evolución similar de los aromáticos con la presión.

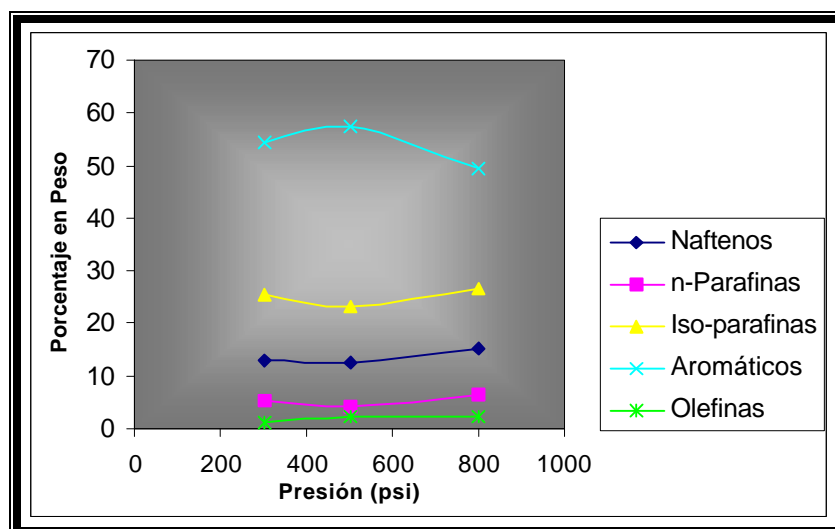


Figura N° 35: Porcentaje en peso en función de la presión

En la Figura N° 36, se observa que el peso molecular de cada familia es constante, lo cual indica que la presión no ejerce gran influencia sobre el peso molecular.

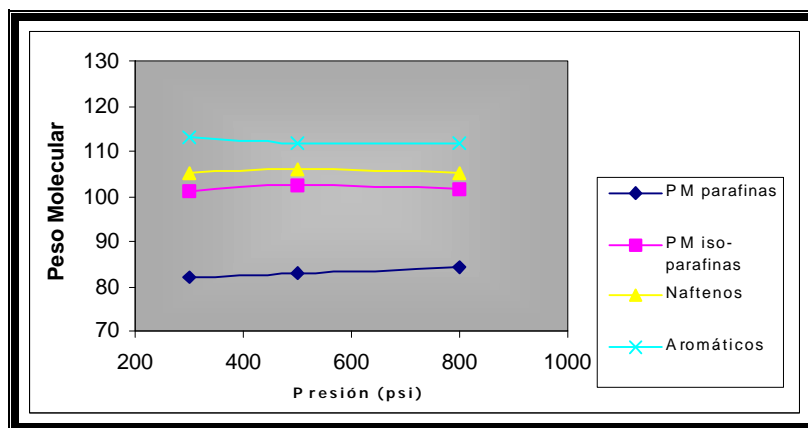


Figura N° 36: Peso molecular en función de la presión

Al aumentar la presión total, se está incrementando la presión parcial de hidrógeno, la cual puede ser definida como la fracción de la presión aportada por el hidrógeno que está presente en el sistema. Al incrementar la presión parcial de hidrógeno se alcanza una mayor remoción de azufre de la carga, logrando un producto final de mejor especificación (CURSO DE HDT, PDVSA 1990).

La Figura N° 37 demuestra cómo a medida que se tiene una mayor presión de hidrógeno el contenido de azufre es menor en el producto. Esta tendencia es similar a la que se mostró en la Figura N° 33.

Es importante señalar, que aunque el aporte de la presión a la calidad del producto pudiera no ser apreciable, se debe tomar la vida del catalizador.

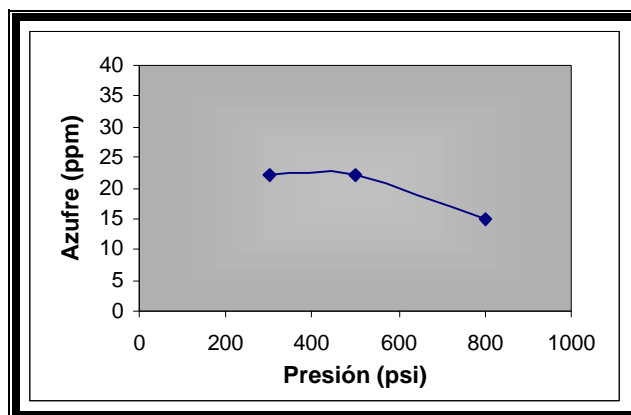


Figura N° 37: Contenido de azufre en función de la presión

5.3 Efecto de las características de la carga

A continuación, se presentan la discusión de resultados correspondiente al estudio del efecto de carga en el desempeño del catalizador.

5.3.1 Efecto del contenido de olefinas

Como se explicó en el plan de experiencias, las pruebas realizadas para estudiar el efecto del contenido de olefinas se realizaron agregando 1-octeno a la carga identificada como nC_7+ . El 1-octeno es una molécula cuyo octanaje RON es de 28,7 y el octanaje MON es de 34,7, según la norma ASTM del año 1987; este hecho trae como consecuencia que al agregar diferentes

porcentajes de 1-octeno a la carga, tanto el octanaje RON como el MON en la misma disminuyan, como se puede observar en la Figura N° 38. Por esta razón, para este estudio no se realizaron comparaciones del octanaje en los productos.

El aspecto más importante a discutir en esta sección, es el porcentaje de hidrogenación de olefinas y cómo afecta la distribución de productos de reacción mediante los cambios que pudieran observarse en el análisis PONA del producto contra el de la carga para de esta manera observar el desempeño del catalizador.

En cuanto al contenido de olefinas presentes en el producto, conociendo este valor se puede conocer hasta qué punto es capaz el catalizador de hidrogenar las olefinas presentes en la carga.

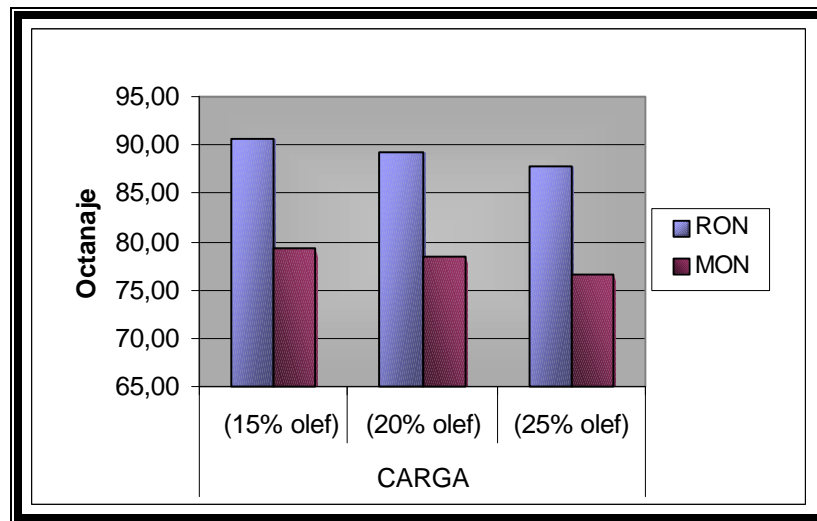


Figura N° 38: Octanaje en la carga

En la Tabla N° 22 se puede observar el contenido de olefinas en el producto y el respectivo porcentaje de hidrogenación de olefinas para las experiencias realizadas agregando 1-octeno a la carga.

Tabla N° 22: Porcentaje de Hidrogenación de Olefinas (%HDO)

% Olefinas Carga (*)	% Olefinas Producto	% HDO
15	1,353	91,25
20	2,17	91,67%
25	4,05	81,36%

(*)En el Apéndice A se encuentra el análisis PONA realizado a la carga con un contenido de olefinas de 25%.

El porcentaje de HDO es de 91% para las pruebas realizadas con un contenido de 15% de olefinas y un 20% de olefinas en la carga, tendencia esperada al trabajar con este catalizador, el producto de la experiencia realizada con 25% de olefinas presentó un porcentaje de HDO de 81%.

Al incrementar el contenido de olefinas en la carga y dejar constantes las condiciones de operación es lógico esperar un porcentaje de HDO menor, ya que se esta procesando una carga con un contenido de olefinas mayor y las condiciones de operación no están siendo modificadas, lo que quiere decir que para lograr un porcentaje de HDO de aproximadamente 91% para un contenido de olefinas de 25% es necesario trabajar a otras condiciones de operación. (Ver Tabla N° 22)

En la Figura N° 39 se pueden observar los pesos moleculares obtenidos por familia para cada experiencia ya que en dicha figura se presentan los pesos moleculares de las familias de naftenos, parafinas, iso-parafinas, aromáticos.

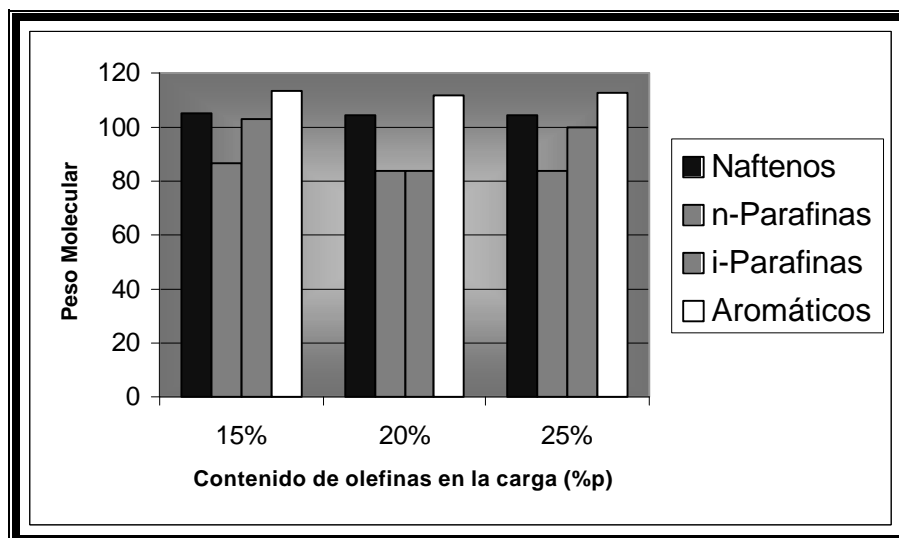


Figura N° 39: Pesos moleculares en el producto

El peso molecular se mantiene constante a pesar del contenido de olefinas a pesar de la variación del contenido de olefinas en la carga, lo que permite evidenciar que el catalizador ISAL 2-REF-1 mantiene una alta capacidad hidrogenante, en las condiciones operacionales empleadas.

En la Figura N° 40, se presenta el octanaje de la carga y el octanaje del producto para las experiencias realizadas con 15%, 20% y 25% en peso de olefinas a partir de 1-octeno.

El porcentaje de hidrogenación de olefinas está relacionado con la caída de octanaje, tal como se explicó en la revisión bibliográfica.

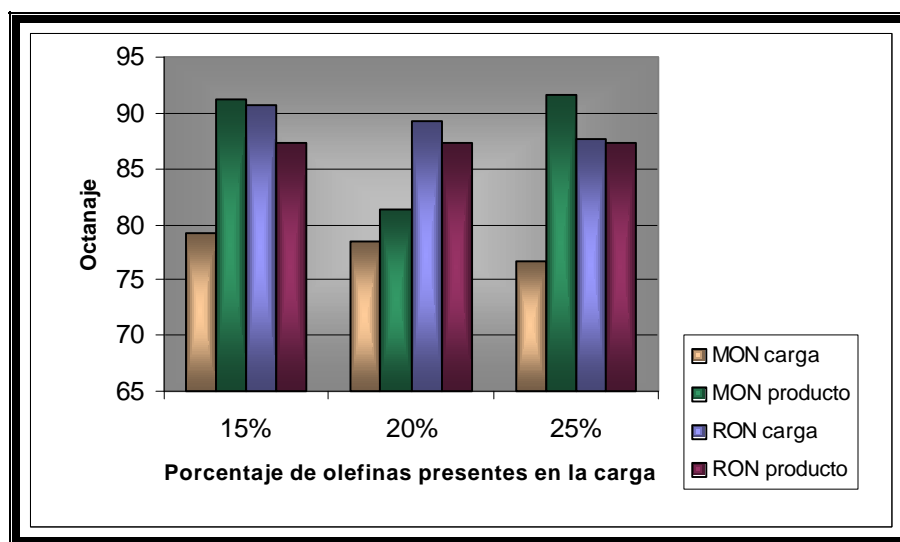


Figura N° 40: Comparación entre el octanaje de la carga y el producto

En la Figura N° 40, se puede observar que la caída de octanaje es pequeña a las condiciones de operación a las que se trabajó, verificándose de esta manera la capacidad que tiene el catalizador de procesar cargas con el contenido de olefinas estudiado.

La hidrogenación de 1-octeno se simuló en el programa termo 4, evidenciándose de esta manera que dicha reacción está favorecida termodinámicamente. En la siguiente tabla se muestran los resultados de dicha reacción.



Tabla N° 23: Termodinámica de la hidrogenación del 1-octeno

Temperatura(°C)	Delta entalpía (Kcal)	Delta entropía (Cal)	Delta Gibbs (Kcal)
340	-31,3	-26	-19,7
350	-31,3	-26,1	-19,5
360	-31,3	-26,1	-19,3
370	-31,4	-26,2	-19,1
380	-31,4	-26,2	-18,9
390	-31,4	-26,3	-18,7
400	-31,5	-26,3	-18,5
410	-31,5	-26,4	-18,3

5.3.2 Efecto del contenido de nitrógeno

Para estudiar este efecto se realizó una prueba con carga nC₇ + cuyo contenido de nitrógeno era de 50 ppm: se incluyeron dos puntos más con un contenido de nitrógeno en la carga de 100 ppm y 200 ppm a partir de ciclohexilamina.

A continuación se presentan los resultados obtenidos al realizar estas pruebas.

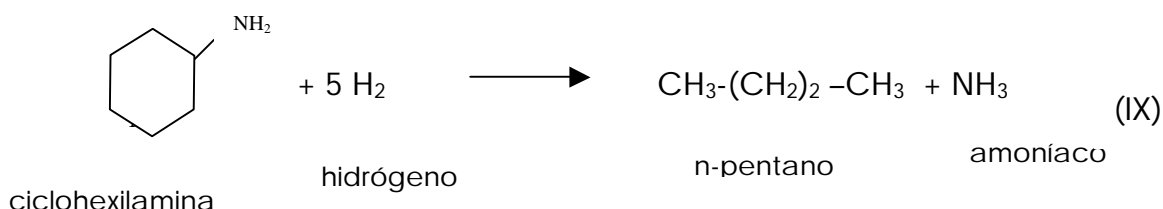
Tabla N° 24: Resultados obtenidos al estudiar el efecto del nitrógeno en la carga

Contenido de nitrógeno en la carga (ppm)	Contenido de nitrógeno en el producto(ppm)	% HDN	% Rend líquido	% HDS	RON	MON
50	5	90	94,0	97,8	87,2	78,4
100	11	89	96,6	97,6	88,4	78,5
200	14	93	95,8	96,95	88,2	80,0

El nitrógeno presente en la carga se adsorbe en la superficie del catalizador neutralizando el sitio ácido del catalizador disminuyendo las reacciones de hidrocrqueo y por lo tanto incrementa el porcentaje de rendimiento líquido a medida que aumenta el contenido de nitrógeno presente en la carga.

Sin embargo esto no se observó debido ya se alcanzó el equilibrio adsorción / desorción de nitrógeno con la carga conteniendo 50 ppm de nitrógeno saturando previamente todos los sitios ácidos del catalizador.

Las siguiente reacción fue simulada utilizando el programa TERMO4:



La reacción IX está favorecida por la termodinámica, en la Tabla N° 25 se presentan los resultados obtenidos en la simulación de la obtención de amoníaco a partir de ciclohexilamina.

Tabla N° 25: Obtención de amoníaco a partir de ciclohexilamina

Temperatura (°C)	Delta Entalpía (Kcal)	Delta Entropía (Cal)	Delta Gibbs (Kcal)
340	-32,4	25,6	-43,8
350	-32,6	25,3	-44
360	-32,7	25,1	-44,2
370	-32,8	24,9	-44,4
380	-33	24,7	-44,5
390	-33,1	24,5	-44,7
400	-33,2	24,3	-44,9
410	-33,4	24,1	-45,1
420	-33,5	23,9	-45,2

5.3.3 Carga proveniente de la unidad de conversión térmica (alto contenido de azufre)

Se realizó una prueba a 390 °C y 500 psi de presión utilizando una nafta pesada proveniente de la unidad de flexicoquificación del Complejo Refinador Paraguana (Amuay) cuyo contenido de azufre es de 8200 ppm, con la finalidad de estudiar la capacidad hidrodesulfurante del catalizador utilizando una carga con un elevado contenido de azufre. En el Apéndice A se encuentra al análisis PONA se esta carga.

El contenido de azufre en el producto fue de 95 ppm, lo que indica que el porcentaje de hidrodesulfuración fue 99%. Este hecho evidencia que el catalizador es capaz de procesar cargas cuyo contenido de azufre sea alto. Sin embargo, la pérdida de octanaje RON fue de 16 puntos y de octanaje MON 8 puntos, lo que indica que la calidad del producto no es la adecuada para enviarla al pool de gasolina.

Por esta razón se recomienda realizar pruebas diluyendo el producto proveniente de la unidad de craqueo térmico con naftas producto de la unidad de craqueo catalítico.

La pérdida de octanaje, es consecuencia del alto contenido de diolefinas y olefinas presentes la carga, estos compuestos se están saturando formando compuestos de mayor peso molecular, los cuales se caracterizan por tener menor octanaje. (Ver apéndice B).

5.3.4 Funcionalidad del catalizador utilizando n-octano

Las pruebas realizadas utilizando n-octano, se realizaron a 280°C, se seleccionó esta temperatura porque el n-octano es una molécula sumamente reactiva y trabajar a mayores temperaturas implica la pérdida de una gran cantidad de producto líquido hacia la fase gaseosa.

El objetivo es estudiar la distribución de productos de la reacción de la transformación del n-octano y determinar el desempeño del catalizador con una n-parafina.

Para estudiar el desempeño del catalizador con n-octano, se realizaron pruebas a diferentes velocidades espaciales. En la Figura N° 41 se puede observar el porcentaje de rendimiento líquido en función de cada velocidad espacial.

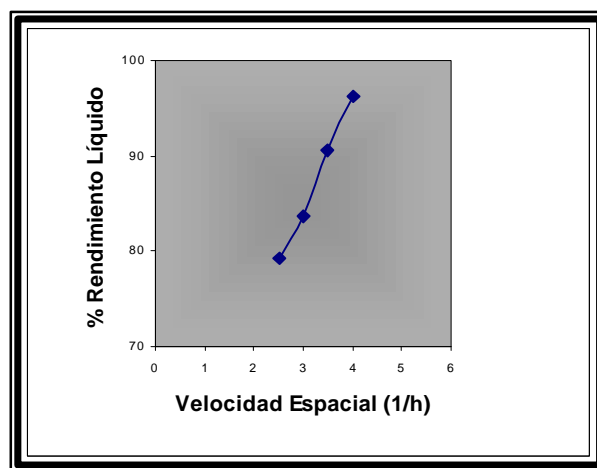


Figura N° 41: Porcentaje de Rendimiento líquido en función de la velocidad espacial

Al realizar las pruebas variando la velocidad espacial se observa que a mayor velocidad espacial porcentaje mayor porcentaje de rendimiento a líquido ocasionado por el menor tiempo de contacto. En tal sentido, se determinó la conversión para cada velocidad espacial estudiada. En la, se presenta el porcentaje de conversión en peso del n-octano para cada velocidad espacial.

Tabla N° 26: Conversión del n-octano a diferentes velocidades espaciales

LHSV (1/h)	% Conversión (peso)
2,5	50,46
3,0	45,47
3,5	33,48
4,0	23,42

Como es de esperar, la conversión disminuye con el incremento de la velocidad espacial, en la Figura N° 42 se puede observar la selectividad de la reacción del n-octano con las pruebas variando la velocidad espacial.

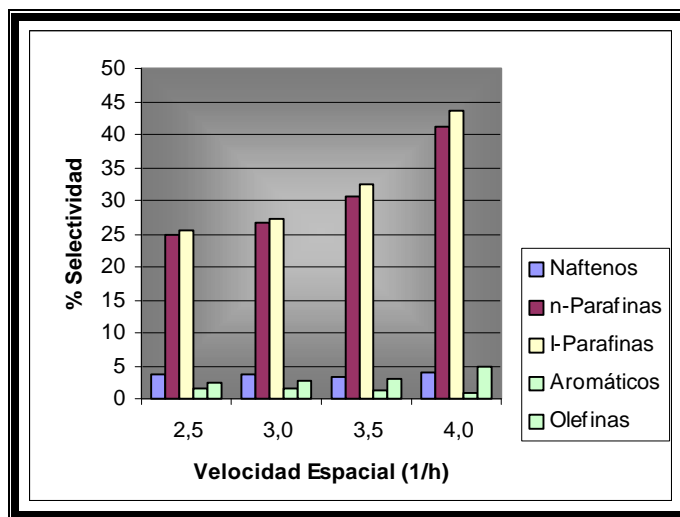


Figura N° 42: Selectividad del n-octano en función de la velocidad espacial

En la Figura N° 42 se puede observar que hay una gran formación de iso-parafinas, dicha formación evidencia el carácter bifuncional del catalizador ISAL -2 REF-1 ya que la formación de una

isoparafina a partir de una n-parafina se lleva a cabo mediante el siguiente mecanismo: la parafina llega a un sitio hidrogenante se convierte en una n-olefina, cuando esta n-olefina se transporta hasta un sitio ácido se convierte en una iso-olefinas, la cual se puede craquear o llegar mediante otra etapa de transporte hasta otro sitio hidrogenante en el que finalmente se convierte en una isoparafina.

El fundamento de la catálisis bifuncional se puede observar de manera esquematizada en la Figura N° 15 de la sección 3.5 de la revisión bibliográfica, sin embargo se recomienda estudiar en detalle el contenido de iso-olefinas en el total de olefinas para determinar de donde realmente proviene el incremento de las iso-parafinas, si por recombinación de olefinas cortas provenientes del craqueo o por la isomerización.

6 CONCLUSIONES

El presente capítulo contiene las principales conclusiones a las que se llegó mediante la realización del presente trabajo especial de grado.

- La unidad banco homologa con planta piloto, lo que infiere una alta confiabilidad para generar resultados a esta escala.
- El estudio del efecto de las variaciones de las condiciones de operación permite concluir que:
 - ◆ A partir de 370 °C la pérdida de octanaje es mínima y el rendimiento a producto es alto.
 - ◆ La presión y la relación hidrógeno/carga óptimas son 500 psi y 250 Nv/v respectivamente; sin embargo, el catalizador es capaz de operar eficientemente a bajas presiones y relaciones hidrógeno/carga, pero ello podría afectar su vida útil.
 - ◆ A velocidades espaciales superiores a 3h⁻¹, la disminución en el octanaje RON en los productos comienza a ser importante.
- El catalizador ISAL-2 REF-1 representa una opción para procesar naftas de craqueo catalítico ya que reduce eficientemente el azufre sin afectar el octanaje.

- El catalizador ISAL-2 REF-1 disminuye el contenido de olefinas y n-parafinas; incrementa las iso-parafinas y aromáticos y no modifica el contenido de naftenos.
- Aunque la formación de iso-parafinas contribuye a incrementar el octanaje, este parece ser consecuencia de la disminución de los pesos moleculares de las n-parafinas y las iso-parafinas y en menos extensión de los aromáticos así como también de la concentración de estos últimos.
- El nitrógeno no afecta el desempeño del catalizador ISAL 2-REF-1 lo que demuestra su alta tolerancia a este veneno.
- El catalizador ISAL-2 REF-1 incrementa significativamente el contenido de iso-parafinas de la nafta de craqueo catalítico en concordancia con los resultados obtenidos a partir de la conversión de n-octano.
- El catalizador de hidrotratamiento convencional presenta caídas de octanaje RON y MON significativamente mayores que las que se obtuvieron al trabajar con el catalizador ISAL-2 REF-1, lo que involucra que este último representa una opción para procesar naftas de craqueo catalítico.
- Una vez seleccionada la alimentación la relación hidrógeno/carga de se debe seleccionar considerando la economía del proceso y la vida del catalizador.

- Trabajar a bajas presiones no afecta en mayor escala la calidad de los productos obtenidos, sin embargo podría afectar la vida del catalizador.
- Los resultados obtenidos de estudio del efecto de las variables operacionales constituye un avance en los esfuerzos por determinar la funcionalidad del catalizador con cargas reales, que debe concretarse en trabajos futuros.

7 RECOMENDACIONES

En función de los resultados obtenidos y las experiencias realizadas se someten a consideración del lector las siguientes recomendaciones:

- Analizar los resultados obtenidos de la reacción de conversión de n-octano a fin de determinar el mecanismo probable de formación de iso-parafinas.
- Estudiar el efecto de olefina usando una olefina de cadena corta que incremente el octanaje de la carga y de esta manera poder observar el efecto de la hidrogenación en la pérdida de octanaje.
- Asociar reacciones posibles con los resultados de los delta molares.
- El cierre de balance puede ser mejorado si se optimiza el sistema de separación y la forma de contar los gases.
- Automatizar la unidad banco para garantizar operaciones en continuo.
- Colocar un cromatógrafo en línea para analizar los gases que se obtienen como producto.

- Colocar un controlador de nivel para de esta manera evitar errores a la hora de abrir y cerrar los balances de masa.
- Colocar medidores de flujo másico tanto de líquido como de gas para de esta manera no arrastrar errores de medición a la hora de cerrar los balances masa.
- Después de trabajar con cargas con alto contenido de azufre en la planta se recomienda que al iniciar pruebas con una carga cuyo contenido de azufre sea menor, cambiar las líneas de toda la planta para evitar la contaminación del producto con el azufre que queda presente en las líneas.
- Utilizar los resultados obtenidos en el estudio de los delta molares producto-carga para estimar la funcionalidad del catalizador con carga real, tomando en consideración el estudio termodinámico.

8 BIBLIOGRAFÍA

1. GARY, J y Handwerk G. Refino de Petróleo. Editorial REVERTÉ, S.A. España.1980.
2. The Petroleum Handbook. Sexta Edición. Editorial Elsevier. Nueva York, U.S.A. 1983.
3. PERRY, R. Manual del Ingeniero Químico. Sexta Edición. Mc Graw Hill Interamericana. Ciudad de México. México 1992.
4. MARTINEZ, N. P. y colaboradores. Meet Gasoline Pool Sulfur and Octane Targets with the ISAL Process. NPRA. Marzo 2000.
5. SARLI, M y colaboradores. OCTGAIN, a New, Unique gasoline desulfuration process. NPRA. Marzo 1995.
6. ZACZEPINSKI, S y colaboradores. Selective Cat Naptha Hydrofining with minimal octane loss. NPRA. Marzo 1999.
7. NOCCA, J y colaboradores. Sulfur and olefin management in the gasoline. NPRA. Marzo 1995.
8. IRVINE, B y colaboradores. Consider Lastest Low Cost Breakthrough for low sulfur gasoline. World Refining´s Sulfur 2000. Verano 1999.

9. Reporte CDTECH: FCC Gasoline Sulfur Reduction. 1996
10. MORILLO, A. Evaluación y caracterización de soportes y catalizadores mejoradores del índice de octano de gasolinas. Tesis de grado. Universidad de Carabobo. 1997.
11. GUTIERREZ, M. Mejoramiento de naftas livianas provenientes de procesos de conversión. Tesis de grado. Universidad Central de Venezuela. 1999.
12. GIANNETTO, G. Zeolitas, características propiedades y aplicaciones industriales. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. 1988.
13. SHOREY, S y colaboradores. Use FCC feed pretreating methods to remove sulfur. Hydrocarbon Processing. Noviembre 1999. Vol 78. N°11.
14. PECKHAM, J y colaboradores. Small fuel quality improvements at staggering cost. World Refining's Sulfur 2000. Verano 1999.
15. SUTIKNO, T. Optimal HDS for lower-sulfur gasoline depends on several factors. Oil and gas journal. Junio 1999.
16. SCOTT, W y colaboradores. Improve refinery margins and produce low-sulfur fuels. World Refining's Sulfur 2000. Verano 1999.

17. Patente U.S. N° 5.318.690. Mobil Oil Corporation. January 1993.
18. CHRISTOPHE TULOUE ASSOCIATES. An exploration of innovations in clean air technologies to address air quality problems today and tomorrow. Clean Air Technologies 2000. Mayo 1999.
19. Presentación de PDVSA INTEVEP. Taller de Gasolinas Reformuladas. Junio 2000.
20. Curso de Hidrotratamiento. PDVSA INTEVEP. 1997.
21. WWW. epa.com
22. www.cera.com
23. www-icp ecopetrol. Co/prin.co/petroleo/refinac.htm.
24. CHRISTOFFEL, E.G. Laboratory studies of heterogeneous catalytic processes. Editorial Elsevier. 1989.
25. CORMA, A y colaboradores. Hydrocracking – hydroisomerization on decane on amorphous silica alumina with uniform pore diameter. Applied catalysis A: General. 1998. Vol 176.
26. LUGSTEIN, A. Hydroisomerization and craking on n-octane and C₈ isomers on Ni containing zeolites. Applied catalysis A: General. 1997. Vol 152.

27. MAYERS, R. Reformulated gasoline and diesel. The European Outlook. NPRA 1996.
28. CHEN, N. y colaboradores. Oil and gas journal. Vol 72. N°23. 1979.
29. DEROUANE, E.G. Zeolites Science and Technology. NATO ASI Series E80. The Hauge, 1984.
30. FLANIGEN, E.M. Zeolites Science and Technology. NATO ASI Series. The Hauge, 1984.
31. LEVENPIEL, O. Ingeniería de las reacciones químicas. Ediciones Repla, S.A. Segunda Edición. México. 1987.
32. HILL, C.G. An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Desing. John Wiley and Sons, Wisconsin. 1990.
33. WILSON, J. Catalytic Cracking technology and operation. Pennwell Books. U.S.A. 1997.
34. DAVIS, M.E y colaboradores. Zeolites. N°8. 1988
35. Manual de Refinación Básica. PDVSA INTEVEP.
36. Presentación de PDVSA INTEVEP. Tendencias en el mercado de gasolina.1999.

37. Presentación de PDVSA INTEVEP. Gasolina. 1998.
38. LOZANO, S. Estudio preliminar para el desarrollo de un modelo catalítico para la isomerización de olefinas con alto contenido de olefinas. Tesis de grado. Universidad Simón Bolívar. Enero 1999.
39. Seminario de Actualización en Procesos de Refinación. PDVSA INTEVEP. 1999.
40. Presentación de PDVSA INTEVEP. Proceso ISAL. 2000.
41. STELLA, G. Procedures for developing base year and future year mass and modeling inventories for the TIER 2 final rulemaking. Office air quality planning and standars vs environmental protection agency. EPA contract N^a 68-D7-0067. 1999.
42. Curso de HDT, Procesos de Hidrotratamiento. Centro de Formación y adiestramiento de Petróleos de Venezuela y sus empresas filiales. 1990
43. GIL, J. Next Generation Sulfur Removal Technology. NPRA. 2000.
44. THOMAS, C. Catalytic Process and Proven Catalysts. Mc Graw Hill. USA. 1975.
45. Physical Constants of Hydrocarbons and Non Hydrocarbons compounds. Second Edition. Compiled by ASTM committee D-2

on Petroleum Products and lubricants and the American Petroleum Institute's Refining Department Technical Data. 1982.

9 APÉNDICES

A continuación se presentan los apéndices requeridos para complementar los resultados presentados en este trabajo especial de grado.

9.1 Apéndice A: En esta sección se presentan ejemplos de análisis PONA y cromatografía de gases

9.1.1 Ejemplo de análisis PONA y cromatografía de gases (carga real): A continuación se puede observar un análisis PONA (parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos) y una cromatografía de gases, los cuales fueron realizados en los laboratorios de PDVSA INTEVEP.

Tabla 1: Resultados del análisis PONA realizado al producto de la experiencia base

Compuesto	% peso
n-PARAFINAS	4,294
C2	0,000
C3	0,048
C4	0,588
C5	1,148
C6	1,217
C7	0,522
C8	0,357
C9	0,167
C10	0,069
C11	0,042
C12	0,136
C13	0,000
i-PARAFINAS	23,169
C4	0,358
C5	1,686
C6	5,025
C7	3,792
C8	6,925
C9	3,373
C10	1,415
C11	0,488
C12	0,107

Continuación Tabla N°1: Resultados del análisis PONA realizado al producto de la experiencia base

Compuesto	% peso
OLEFINAS	2,162
C3	0,000
C4	0,000
C5	0,016
C6	0,664
C7	0,021
C8	0,511
C9	0,593
C10	0,357
NAFTENOS	12,423
C5	0,000
C6	1,566
C7	4,143
C8	3,989
C9	1,976
C10	0,502
C11	0,247
AROMATICOS	57,271
C6	1,465
C7	10,930
C8	17,663
C9	12,428
C10	9,861
C11	2,462
C12	2,462

Tabla 2: Resultados de la cromatografía de gases para un balance de la experiencia base

Compuesto	% molar
H2	85.79
C1	0.33
C2	2.39
C3	6.94
IC4	1.92
NC4	1.43
IC5	0.49
NC5	0.24
C6	0.39

9.1.2 Ejemplo análisis PONA y cromatografía de gases (n-octano): A continuación se puede observar un ejemplo de un análisis PONA y una cromatografía de gases realizados al producto al alimentar n-octano.

Tabla 3: Resultados del análisis PONA realizado al producto al utilizar n-octano

Compuesto	% Peso
n-Parafinas	
C3	0,709
C4	3,834
C5	5,940
C6	3,513
C7	1,554
C8	62,907
C9	0,265
C10	0,099
C11	0,059
C12	0,000
Iso-Parafinas	
C4	2,474
C5	3,602
C6	3,044
C7	2,298
C8	3,876
C9	1,199
C10	0,466
C11	0,126
C12	0,000
Olefinas	
C4	0,129
C5	0,340
C6	0,163
C7	0,080

Continuación Tabla 3: Resultados del análisis PONA realizado al producto al utilizar n-octano

Compuesto	% Peso
Olefinas (cont)	
C8	0,106
C9	0,143
C10	0,084
Naftenos	
C5	0,000
C6	0,156
C7	0,585
C8	0,662
C9	0,552
C10	0,160
C11	0,000
Aromáticos	
C6	0,00
C7	0,029
C8	0,040
C9	0,266
C10	0,319
C11	0,104
C12	0,000

Tabla 4: Cromatografía de gases (carga: n-octano)

Compuesto	% Peso
Hidrógeno	39,511
Metano	0,766
Etano	0,687
CO ₂	0,000
Etileno	0,000
Propano	18,132
Propileno	0,262
H ₂ S	0,991
Iso butano	13,882
n-butano	12,434
t-2 buteno	0,112
1-buteno	0,000
n-penteno	0,000
Iso buteno	0,000
c-2-buteno	0,337
Ciclo-Pentano	0,000
i-pentano	3,447
n-pentano	4,046
1,3-butadieno	0,000
3 metil 1 buteno	0,000
t-2-penteno	0,000
Pentenos	0,291
1-penteno	0,000
2-metil-1-buteno	0,000
c-2-penteno	0,000
C ₆ +	3,838

9.1.3 Análisis PONA realizado a la carga dopada con 1-octeno:

En la Tabla 5 se presenta el análisis PONA de la carga dopada con 1-octeno (25 % de olefinas)

Tabla 5: Análisis Carga 25% de olefinas (a partir de 1-octeno)

Compuesto	% peso
n-PARAFINAS	2,508
C2	0,000
C3	0,000
C4	0,000
C5	0,069
C6	0,446
C7	0,262
C8	0,764
C9	0,328
C10	0,252
C11	0,187
C12	0,200
C13	0,000
i-PARAFINAS	16,301
C4	0,000
C5	0,075
C6	3,064
C7	2,660
C8	5,202
C9	3,063
C10	1,599
C11	0,504
C12	0,134
OLEFINAS	26,080
C3	0,000
C4	0,000
C5	0,520
C6	3,329
C7	4,234
C8	14,495
C9	2,913
C10	0,589
NAFTENOS	10,176
C5	0,047
C6	0,931
C7	2,682
C8	3,279
C9	2,102

Continuación Tabla 5: Análisis Carga 25% de olefinas (a partir de 1-octeno)

Compuesto	% peso
Naftenos (cont)	
C10	0,856
C11	0,279
AROMATICOS	44,127
C6	0,314
C7	6,364
C8	12,153
C9	10,637
C10	9,768
C11	2,477
C12	2,414

9.1.4 Análisis PONA realizado a la carga HKN

En la Tabla 5 se presenta el análisis PONA de la carga dopada con 8200 ppm de azufre (HKN)

Tabla 6: Análisis Carga HKN

Compuesto	% peso
n-PARAFINAS	8.814
C2	0,000
C3	0,000
C4	0,000
C5	0,000
C6	0,183
C7	1,550
C8	2,345
C9	2,112
C10	1,851
C11	0,773
i-PARAFINAS	6,579
C4	0
C5	0
C6	0,029
C7	0,454
C8	2,021
C9	2,320
C10	1,755
OLEFINAS	36,153
C3	0
C4	0
C5	0,012
C6	1,354
C7	7,067
C8	10,620
C9	10,328
C10	5,598
C11	1,173
NAFTENOS	9,111
C5	0
C6	0,355
C7	1,749
C8	3,231
C9	3,166
C10	0,609

9.2 Apéndice B: Tablas octanaje MON y RON

A continuación se presentan las tablas de octanaje RON y octanaje MON.

Tabla 3: Octanaje MON y Octanaje RON para compuestos Nafténicos
(ASTM, 1982)

Naftenos	MON	RON
Metil-ciclopropano	81.2	102.5
Etil-ciclopropano	83.8	102.5
cis-1,2-dimetil-ciclopropano	84.3	104.4
Etil-ciclobutano	63.9	41.1
ciclopentano	84.9	101.3
Metil-ciclopentano	80	91.3
Etil-ciclopentano	61.2	67.2
1,1-dimetil-ciclopentano	89.3	92.3
cis-1,3-dimetil-ciclopentano	73.1	79.2
trans-1,3-dimetil-ciclopentano	72.6	80.6
n-propil-ciclopentano	28.1	31.2
iso-propil-ciclopentano	76.2	81.1
cis-1-metil-3-etil-ciclopentano	59.8	57.6
trans-1-metil-3-etil-ciclopentano	59.8	57.6
1,1,3-trimetil-ciclopentano	83.5	87.7
1,c-2,t-4-trimetil-ciclopentano	79.5	89.2
n-butil-ciclopentano	-2	-3
i-butil-ciclopentano	28.2	33.4
ciclohexano	77.2	83
metil-ciclohexano	71.1	74.8
etil-ciclohexano	40.8	45.6
1,1-dimetil-ciclohexano	85.9	87.3
cis-1,2-dimetil-ciclohexano	78.6	80.9
trans-1,dimetil-ciclohexano	78.7	80.9
cis-1,3-dimetil-ciclohexano	71	71.7
trans-1,3-dimetil-ciclohexano	64.2	66.9
cis-1,4-dimetil-ciclohexano	68.2	67.2
trans-1,4-dimetilciclohexano	62.2	68.3
n-propilciclohexano	14	17.8
isopropilciclohexano	61.1	62.8
cicloheptano	40.2	38.8
ciclooctano	58.2	71

Tabla 4: Octanaje MON y Octanaje RON para compuestos Parafínicos^(ASTM, 1982)

Parafinas	MON	RON
etano	100.7	111.4
propano	97.1	112.1
butano	89.6	93.8
pentano	62.6	61.7
hexano	26	24.8
heptano	0	0

Tabla 5: Octanaje MON y Octanaje RON para isoparafinas^(ASTM, 1982)

I-Parafinas	MON	RON
C4	97.6	101.3
C5	90.3	92.3
neopentano	80.2	85.5
2,2-dimetil-butano	93.4	91.8
2,3-dimetil-butano	94.3	103.5
2-metil-pentano	73.5	73.4
3-metil-pentano	74.3	74.5
2-metil-hexano	46.4	42.4
3-metil-hexano	55.8	52
3-etil-pentano	69.3	65
2,2-dimetil-pentano	95.6	92.8
2,3-dimetil-pentano	88.5	91.1
2,4-dimetil-pentano	83.8	83.1
3,3-dimetil-pentano	86.6	80.8
2,2,3-trimetilbutano	101.3	112.1
2-metil-heptano	23	20.6
3-metil-heptano	35	26.8
4-metil-heptano	39	26.7
3-etil-hexano	52.4	33.5
2,2-dimetil-hexano	77.4	72.5
2,3-dimetil-hexano	78.9	71.3
2,4-dimetil-hexano	69.9	65.2
2,5-dimetil-hexano	55.7	55.2
3,3-dimetil-hexano	83.4	75.5
3,4-dimetil-hexano	81.7	76.3

Continuación Tabla 5: Octanaje MON y Octanaje RON para isoparafinas^(ASTM, 1982)

I-Parafinas	MON	RON
2-metil-3-etil-pentano	88.1	87.3
3-metil-3-etil-pentano	88.7	80.8
2,2,3-trimetil-pentano	99.9	109.6
2,2,4-trimetil-pentano	100	100
2,3,3-trimetil-pentano	99.4	106
2,3,4-trimetil-pentano	95.9	102.5
2,2-dimetil-heptano	60.5	50.3
3,3-dietil-pentano	91.6	84
2,2-dimetil-3-etil-pentano	99.5	112.1
2,4-dimetil-3-etil-pentano	96.6	105.3
2,2,3,3-tetrametil-pentano	95	116.8
3,3,5-trimetil-heptano	88.7	86.4
2,2,3,3-tetrametil-hexano	92.4	112.8

Tabla 6: Octanaje MON y Octanaje RON para aromáticos^(ASTM, 1982)

Aromáticos	MON	RON
Benceno	115	
Tolueno	103.5	120.1
Etilbenceno	97.9	107.4
o-xileno	100	
m-xileno	115	117.5
p-xileno	109.6	116.4
n-propil-benceno	98.7	111
isopropilbenceno	99.3	113.1
o-etil-tolueno	92.1	102.5
m-etil-tolueno	100	112.1
p-etil-tolueno	97	
1,2,3-trimetil-benceno	100.8	100.7
1,2,4-trimetil-benceno	106	110.5
1,3,5-trimetil-benceno	106	120.3
n-butil-benceno	94.5	104.4
iso-butil-benceno	98	111.4
sec-butil-benceno	95.7	106.7
ter-butil-benceno	107.4	115.5
1-metil-2-n-propil-benceno	92.2	103.5
1-metil-3-n-propil-benceno	100.5	112.1
o-cumeno	96	106
p-cumeno	97.7	110.5

Continuación Tabla 6: Octanaje MON y Octanaje RON para aromáticos (ASTM, 1982)

Aromáticos	MON	RON
m-dietil-benceno	97	115.5
p-dietil-benceno	95.2	106
1,2-dimetil-3-etil-benceno	91.9	104.4
1,3-dimetil-4-etil-benceno	95.9	106
1,3-dimetil-5-etil-benceno	102.5	114.8
1,4-dimetil-2-etil-benceno	96	106
1,2,3,4-tetrametil-benceno	100.3	105.3
1,2,3,5-tetrametil-benceno	102.5	
estireno	102.5	115.5
cis-1-propenil benceno	91.7	105.3
trans-1-propenil benceno	92.1	104.4
2-propenil benceno	101.3	113.1
1,2,3,4-tetrahydro-naftaleno	81.9	96.4
indene	106.7	113.7
2,3-dihidro-indene	89.8	103.5

Tabla 7: Tabla de Octanaje MON y Octanaje RON para compuestos insaturados (ASTM, 1982)

Olefinas (insaturados)	MON	RON
Etileno	75.6	100.4
Propileno	84.9	102.5
1-buteno	80.8	97.4
cis-2-buteno	83.5	100
1-penteno	77.1	90.9
2-metil-1-buteno	81.9	102.5
2-metil-2-buteno	84.7	97.3
1-hexeno	63.4	76.4
trans-2-hexeno	80.8	92.7
cis-3-hexeno	80.1	94
2-metil-1-penteno	81.5	94.2
3-metil-1-penteno	81.2	96
4-metil-1-penteno	80.9	95.7
2-metil-2-penteno	83	97.8
trans-3-metil-2-penteno	81	97.2
cis-4-metil-2-penteno	84.5	99.7
trans-4-metil-2-penteno	82.6	98
2-etil-1-buteno	79.4	98.3
2,3-dimetil-1-buteno	82.8	101.3
3,3-dimetil-1-buteno	93.3	111.7
2,3-dimetil-2-buteno	80.5	97.4

Continuación Tabla 8: Tabla de Octanaje MON y Octanaje RON para compuestos insaturados (ASTM, 1982)

Olefinas (insaturados)	MON	RON
3,3-dimetil-1-buteno	93.3	111.7
2,3-dimetil-2-buteno	80.5	97.4
1-hepteno	50.7	54.5
trans-2-hepteno	68.8	73.4
cis-3-hepteno		90.2
trans-3-hepteno	79.3	89.8
2-metil-1-hexeno	78.8	90.7
3-metil-1-hexeno	71.5	82.2
4-metil-1-hexeno	74	86.4
5-metil-1-hexeno	64	75.5
2-metil-2-hexeno	79.2	91.6
cis-3-metil-2-hexeno	80	92.4
trans-3-metil-2-hexeno	79.6	91.5
cis-4-metil-2-hexeno		98.6
trans-4-metil-2-hexeno	83	96.8
trans-5-metil-2-hexeno	81	94.4
trans-2-metil-3-hexeno	82	97.9
cis-3-metil-3-hexeno		96
trans-3-metil-3-hexeno	81.4	96.4
3-etil-1-penteno	81.6	95.6
3-etil-2-penteno	80.6	93.7
2,3-dimetil-1-penteno	84.2	99.3
2,4-dimetil-1-penteno	84.6	99.2
3,3-dimetil-1-penteno	86.1	103.5
3,4-dimetil-1-penteno	80.9	98.9
4,4-dimetil-1-penteno	85.4	104.4
2,3-dimetil-2-penteno	80	97.5
2,4-dimetil-2-penteno	85.3	100
cis-3,4-dimetil-2-penteno	82.2	96
cis-4,4-dimetil-2-penteno	90.2	105.3
trans-4,4-dimetil-2-penteno	90.9	105.3
3-metil-2-etil-1-buteno	82	97
2,3,3-trimetil-1-buteno	90.5	105.3
1-octeno	34.7	28.7
cis-2-octeno	56.5	56.3
trans-2-octeno	56.5	56.3
trans-3-octeno	68.1	72.5
trans-4-octeno	74.3	73.3
2-metil-1-hepteno	66.3	70.2
trans-6-metil-2-hepteno	65.5	71.3
2,3-dimetil-1-hexeno	83.6	96.3
2,3-dimetil-2-hexeno	79.3	93.1
cis-2,2-dimetil-3-hexeno	88	106.7

9.3 Apéndice C: Deltas Molares

En esta sección se presentan las figuras resultado del estudio de los delta molares para cada variable de operación estudiada.

Los deltas molares se calculan tomando en cuenta el porcentaje de rendimiento líquido según la ecuación

$$\text{Delta molar} = (\% \text{ molar producto}) * (\% \text{ rend líquido}) - \% \text{ molar carga}$$

Efecto Temperatura

A continuación se presentan las figuras correspondientes a la variación de la temperatura.

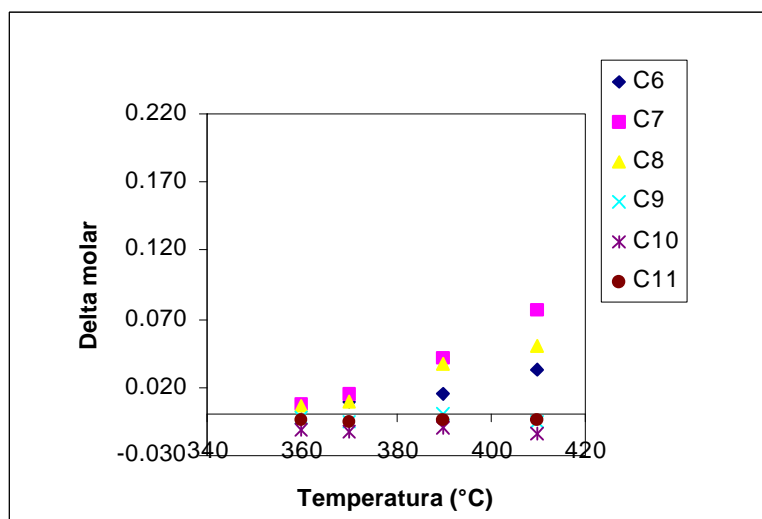


Figura 1: Delta aromáticos en función de la temperatura

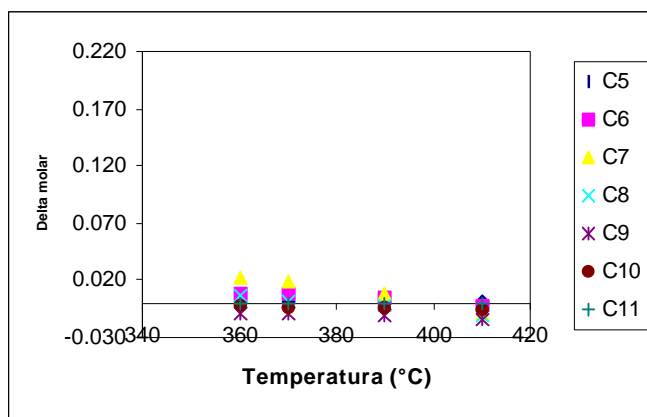


Figura 2: Delta Naftenos en función de la temperatura

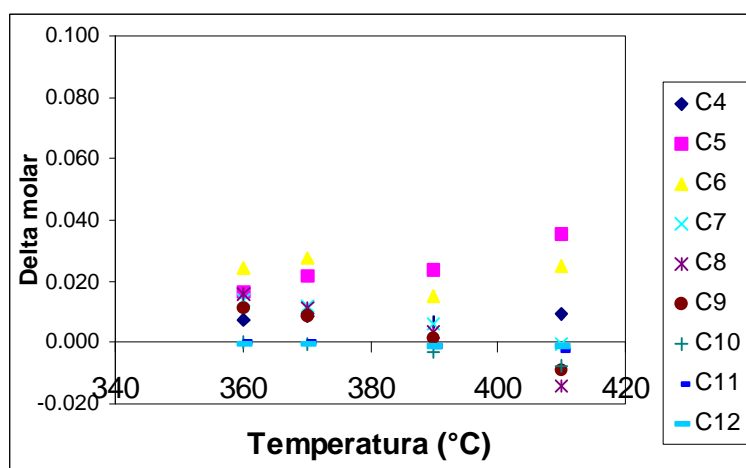


Figura 3: Delta isoparafinas en función de la temperatura

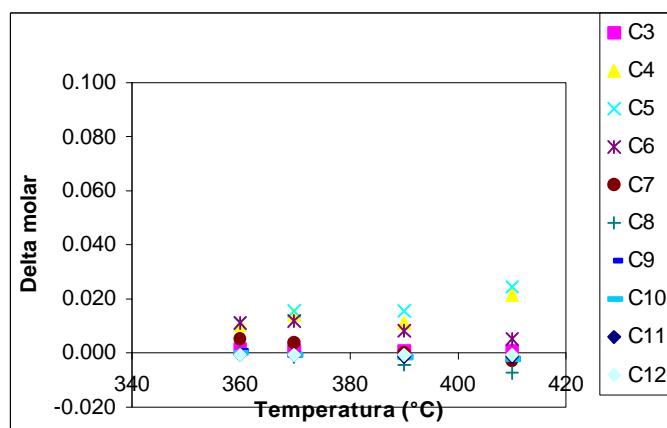


Figura 4: Delta n-parafinas en función de la temperatura

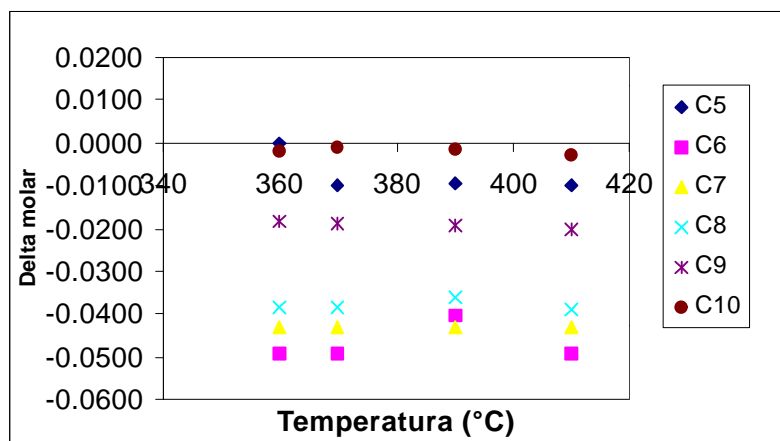


Figura 5: Delta olefinas en función de la temperatura

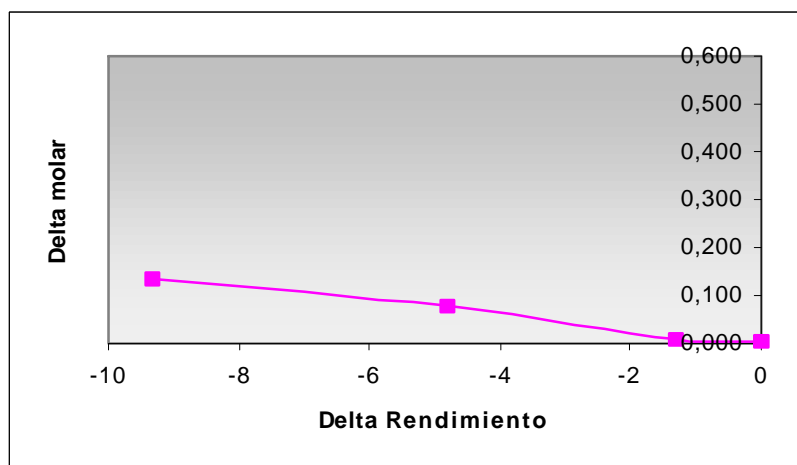


Figura 6: Delta molar aromáticos en función del Delta de Rendimiento C5+ (Efecto Temperatura)

Efecto Velocidad Espacial

En las siguientes figuras se puede observar la variación de los deltas molares para las familias de aromáticos, naftenos, parafinas, isoparafinas y olefinas.

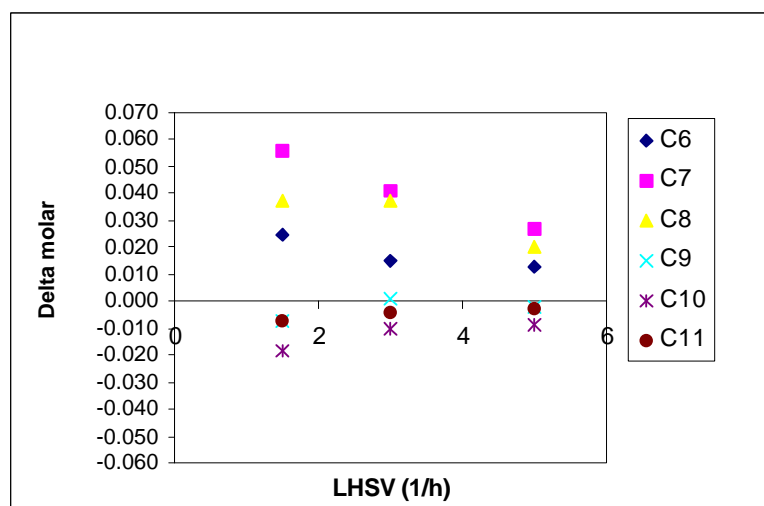


Figura 7: Delta molar aromáticos en función de la velocidad espacial

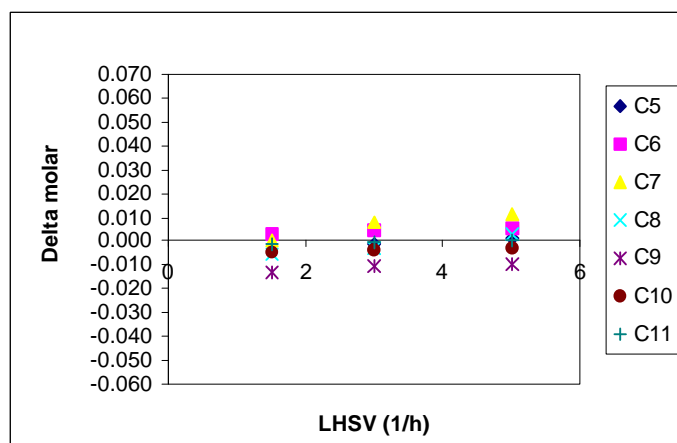


Figura 8: Delta molar naftenos en función de la velocidad espacial

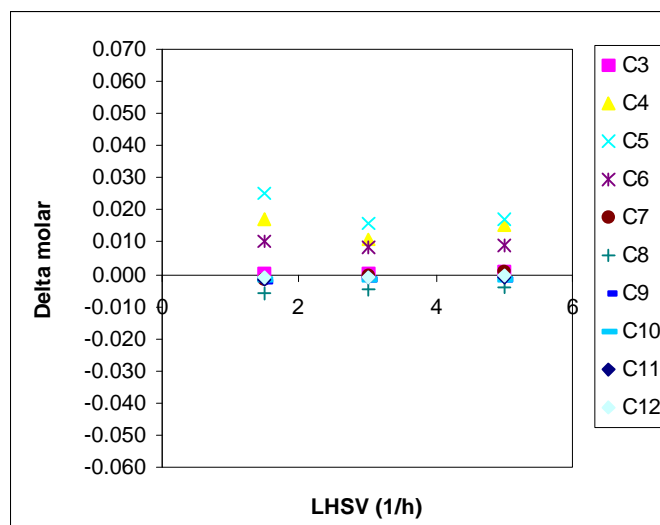


Figura 9: Delta molar n-parafinas en función de la velocidad espacial

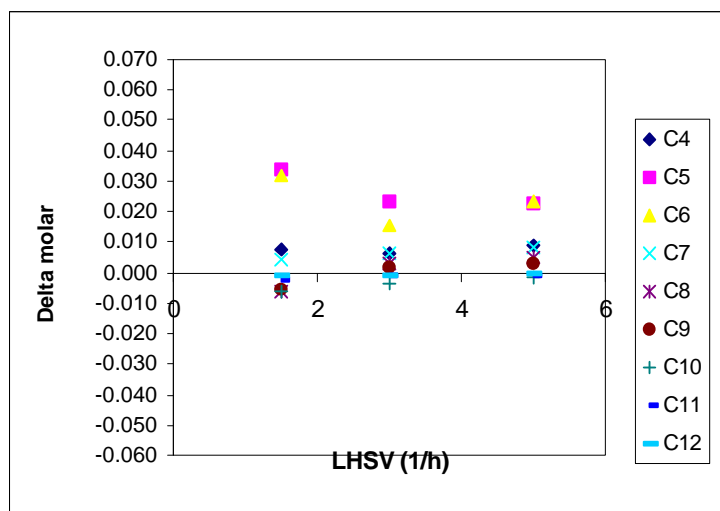


Figura 10: Delta molar de isoparafinas en función de la velocidad espacial

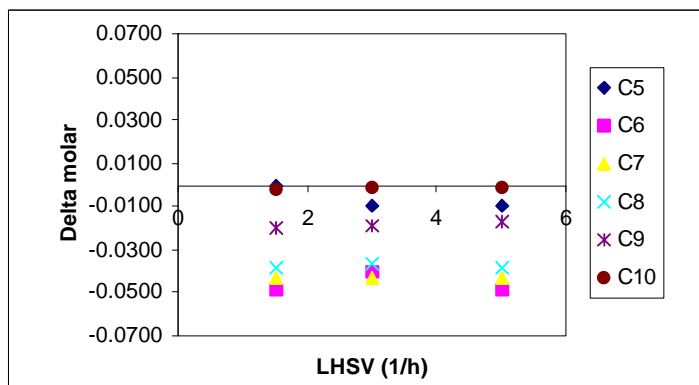


Figura 11: Delta molar de olefinas en función de la velocidad espacial

Efecto Presión

En las figuras que se presentan a continuación se muestra el efecto de la presión en los deltas molares de las familias de aromáticos, naftenos, parafinas, isoparafinas y olefinas.

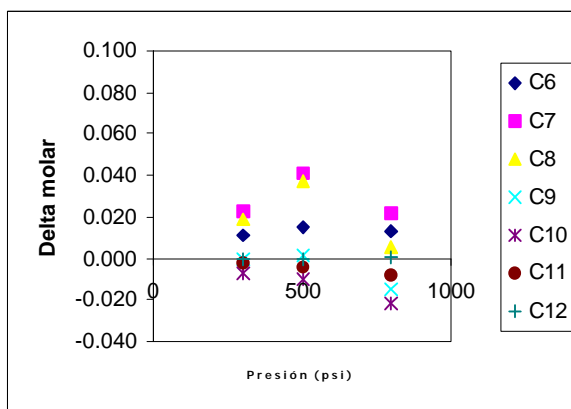


Figura 12: Delta molar aromáticos en función de la presión

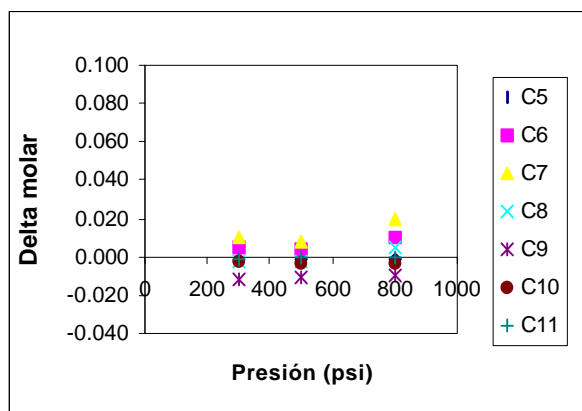


Figura 13: Delta molar naftenos en función de la presión

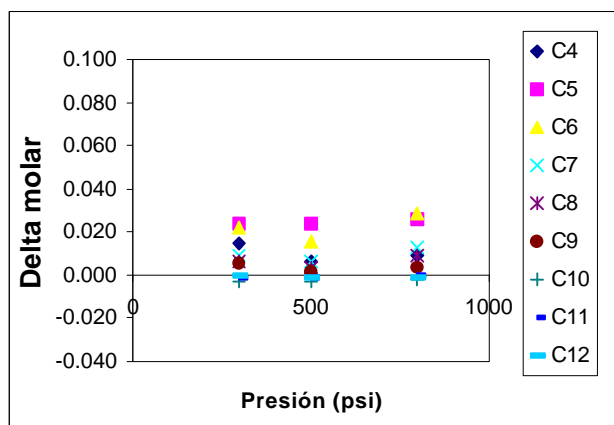


Figura 14: Delta molar isoparafinas en función de la presión

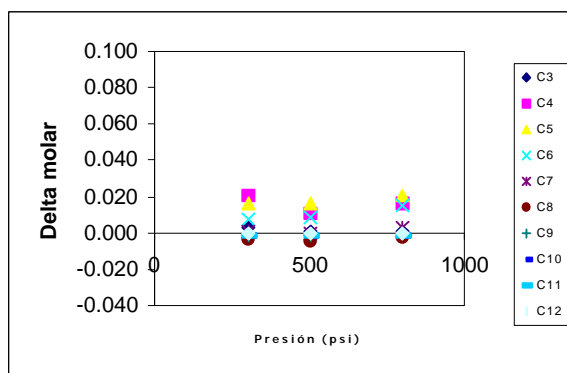


Figura 15: Delta molar n-parafinas en función de la presión

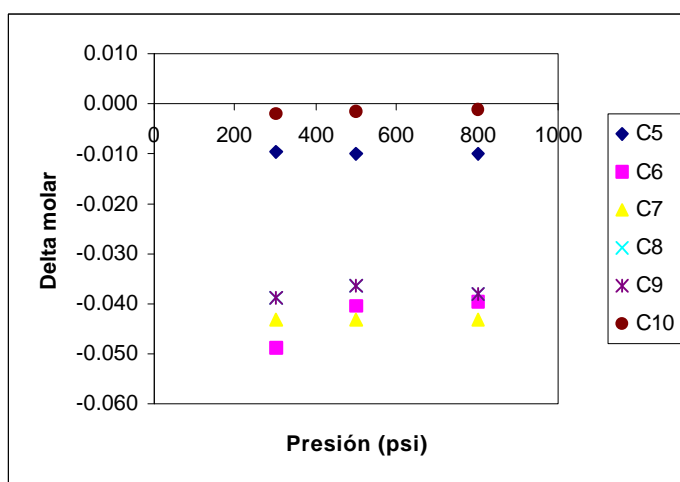
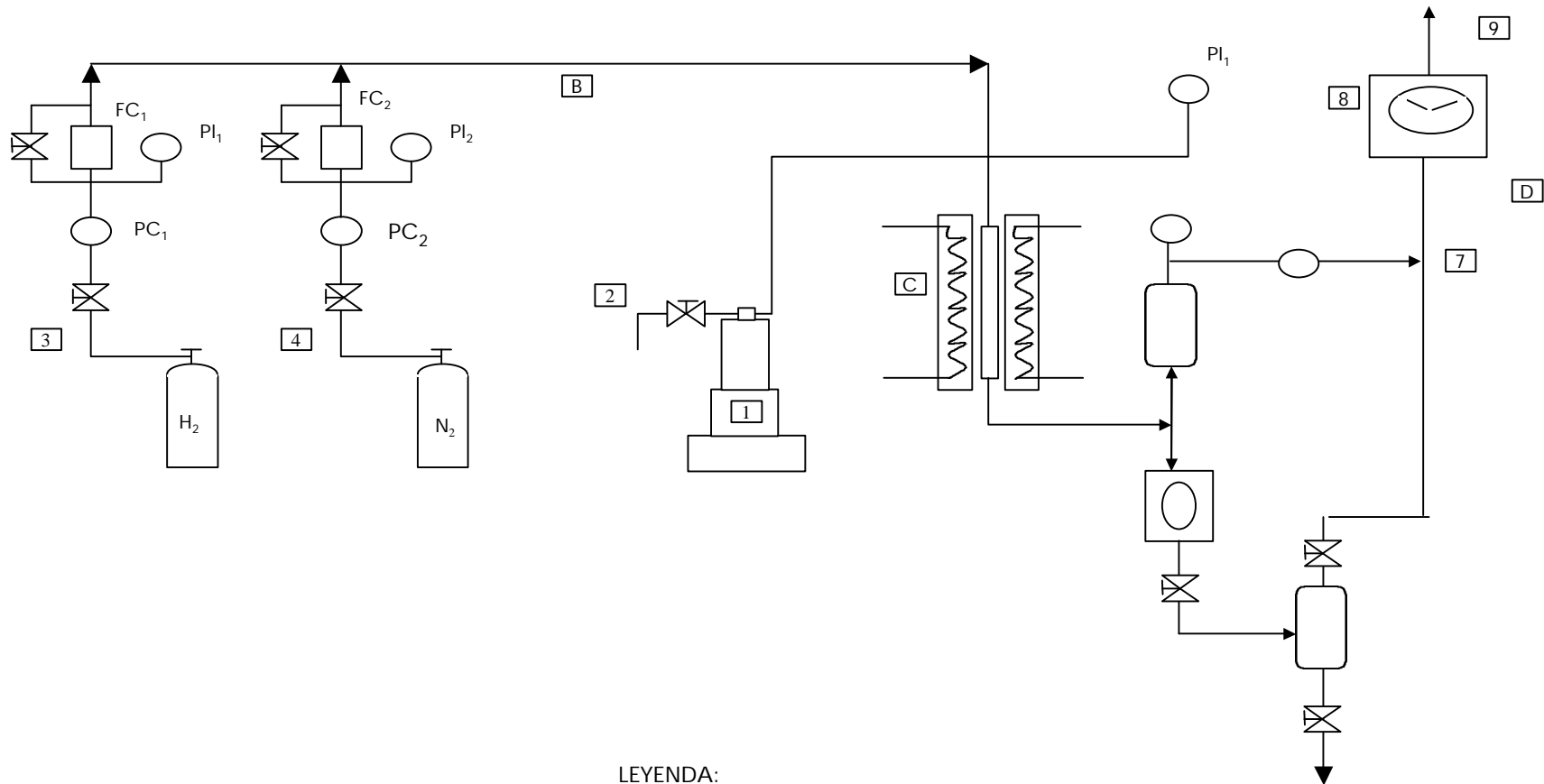


Figura 16: Delta molar olefinas en función de la presión



A. Sección de alimentación de Carga Control

1. Panel Digital de Control Automático de la Bomba.
2. Línea de Alimentación y Purga de la Bomba.

B. Sección de Alimentación de Gases

3. Línea de Alimentación de H₂
4. Línea de Alimentación de N₂

LEYENDA:

C. Sección de Reacción

5. Sección de Separación de Productos

D. Sección de Recolección y Control de Productos Gaseosos

6. Separador de Alta Presión
7. Línea de Productos Gaseosos
8. Gasómetro
9. Salida de Productos Gaseosos

E. Sección de Recolección y

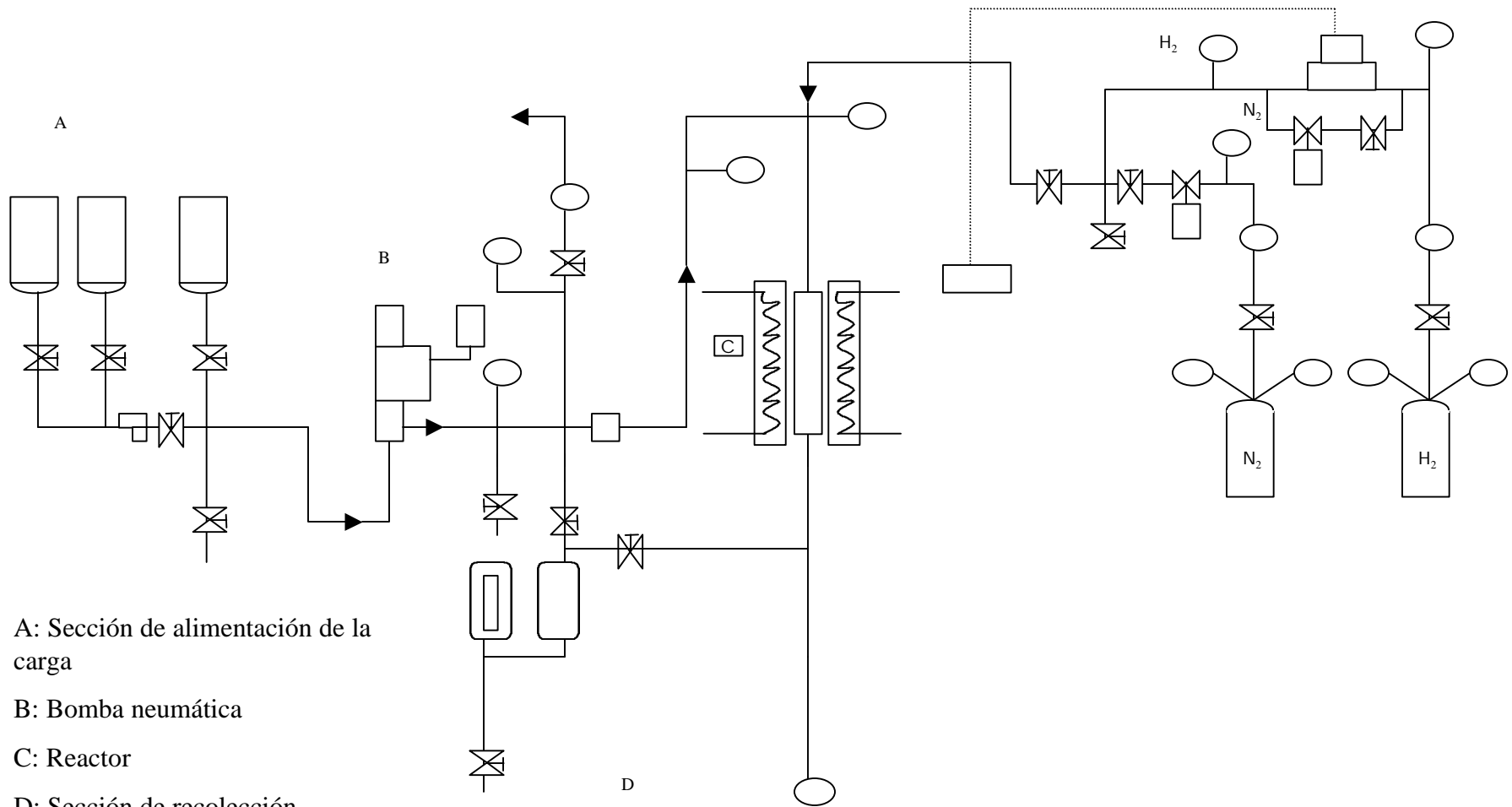
de Productos Líquidos

10. Visor de Productos Líquidos
11. Separador de Baja Presión
12. Salida de Productos Líquidos.

Accesorios

- FC. Controlador de Flujo
 PC. Controlador de Presión
 PI. Indicador de Presión
 BP. Back-Pressure

Figura N°18: Diagrama de la planta donde se realizaron las pruebas con n-octano



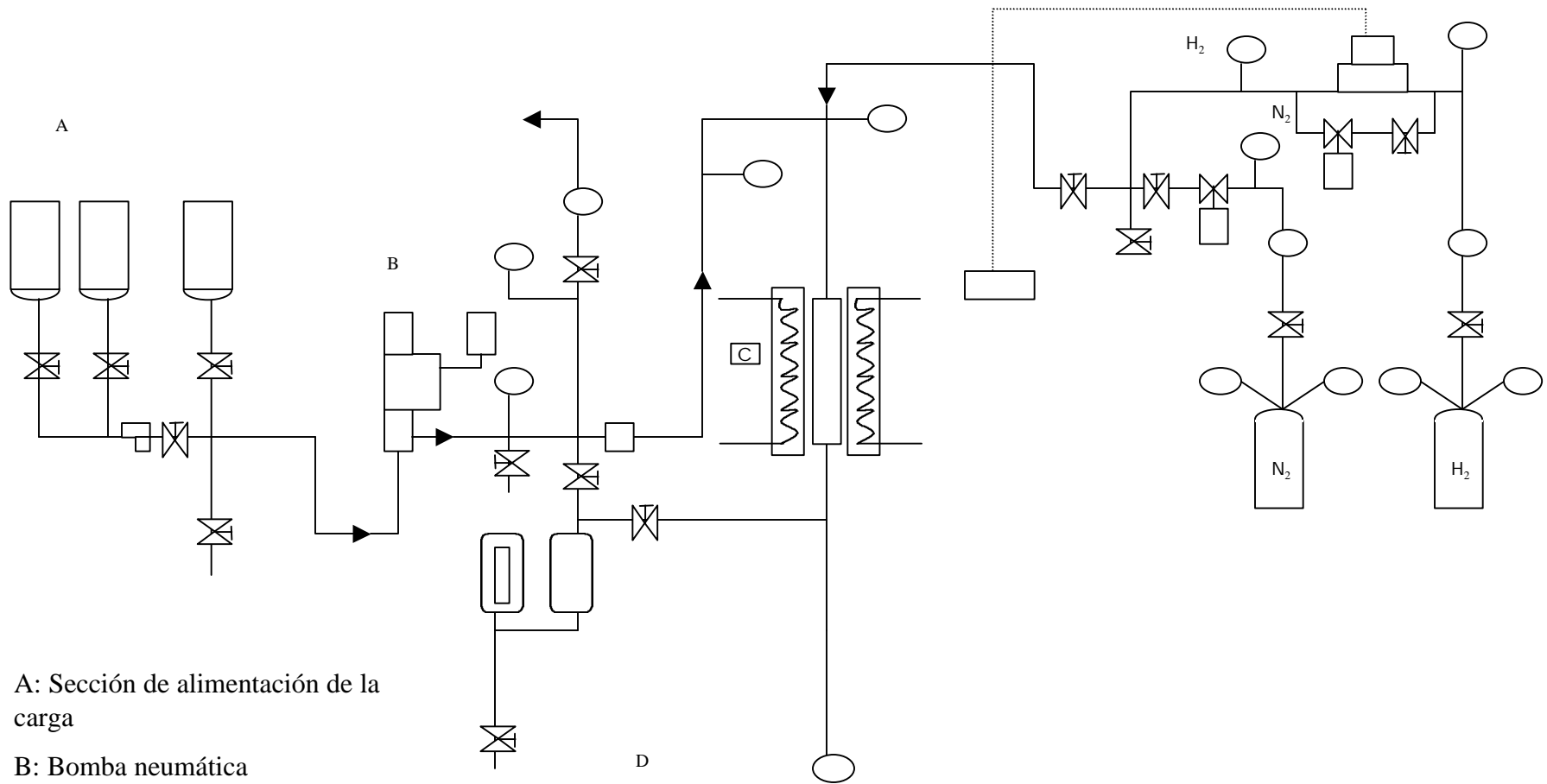
A: Sección de alimentación de la carga

B: Bomba neumática

C: Reactor

D: Sección de recolección de productos líquidos

E: Sección de recolección de proceso gaseoso



A: Sección de alimentación de la carga

B: Bomba neumática

C: Reactor

D: Sección de recolección de productos líquidos

E: Sección de recolección de proceso gaseoso

Figuras N°20 y 21: Diagramas de la planta en las que se realizaron las pruebas de Homologación