

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS INVOLUCRADOS EN EL
HIDROTRATAMIENTO DE DIESEL

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
Para optar por el título de Ingeniero Químico
Por la Bachiller Betancourt M., Jenny Y.

Caracas, Noviembre de 2004

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS INVOLUCRADOS EN EL
HIDROTRATAMIENTO DE DIESEL**

Tutor Académico: Prof. José Hernández

Tutor Industrial: Ing. Rabij Abou Harb

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
Para optar por el título de Ingeniero Químico
Por la Bachiller Betancourt M., Jenny Y.

Caracas, Noviembre de 2004

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

CONSTANCIA DE APROBACIÓN

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado:

Determinación de Parámetros Cinéticos Involucrados en el Hidrotratamiento de Diesel.

Presentado por la Br. Jenny Yelitza Betancourt Materano, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Ingeniero Químico.

Profesora Berenice Blanco
(Jurado)

Profesor Humberto Kum
(Jurado)

Profesor José Hernández
(Tutor Académico)

Ingeniero Rabij Abou Harb
(Tutor Industrial)

Caracas, Noviembre de 2004.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a Gladys Materano, la mejor madre del mundo.

Dedico este trabajo a Lino Betancourt, el mejor padre del mundo.

Dedico este trabajo a mis tres bellísimas hermanas, Chesy, Eve y Lili.

Dedico este trabajo a Ernesto Silva, el amor de mi vida.

Dedico este trabajo a mis vencedores.

Dedico este trabajo a la Universidad Central de Venezuela, UUUCV.

Dedico este trabajo a toda mi familia.

Dedico este trabajo a los profesores que confiaron en mí.

Dedico este trabajo a todos mis amigos.

Dedico este trabajo a Sánchez y a Virginia, que son unos seres muy particulares y que forman parte de mi vida.

Dedico este trabajo a mi barrio, porque vivir allí también me dio las herramientas necesarias de lucha para salir adelante.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer ante todo a mi madre, que con sus consejos, con sus regaños, con sus conversaciones, con su apoyo y sobretodo con su AMOR me ayudo muchísimo para ser lo que hoy en día soy. Gracias mamita.

Quiero agradecer a mi padre, que trabajo muy fuerte, día y noche, para que yo pudiera estudiar y salir adelante. A pesar de nuestras diferencias siempre me has apoyado en todo lo que he hecho, porque confías en mí. Gracias papito.

Quiero agradecer a mis tres hermanas: Cheselly, Evelyn y Lisbeth, quienes son parte fundamental de mi vida. Con sus peleas y todo, siempre estuvieron conmigo apoyándome en todo momento.

Quiero agradecer al hombre de mi vida, Ernesto gracias por estar conmigo en todo el recorrido que realice para lograr esto que hoy estoy logrando, siempre serás el amor de mi vida.

Quiero agradecer a la Universidad Central de Venezuela, porque fue en esta casa donde no sólo aprendí muchas cosas, desde el punto de vista académico, sino que fue la causante de que mi visión ante la vida y ante la humanidad cambiara, fue donde viví momentos llenos de alegrías, otros de tristeza, vi muchas injusticias, así como vi estudiantes muy luchadores que sobreponían sus intereses por defender el de toda una comunidad.

Quiero agradecer a PDVSA-Intevep, por brindarme la oportunidad de realizar mi Trabajo Especial de Grado en sus instalaciones y bajo un ambiente de tanto nivel profesional, que me ayudo muchísimo a cumplir mi meta.

Quiero agradecer a mis tutores: Rabij gracias por tu paciencia, por tu entendimiento, por las ideas aportadas, por el enrumbamiento que le diste a mi trabajo. José Hernández gracias por los aportes realizados y por confiar en mi trabajo.

Quiero agradecer a la profesora Berenice Blanco y al profesor Humberto Kum, quienes fueron los jurados de este Trabajo Especial de Grado.

Quiero agradecer a los profesores, a los empleados, a los obreros, a los estudiantes, a los visitantes, a todos con los que un día compartí en la Casa que Vence las Sombras.

Quiero agradecer a un equipo de compañeros de Intevap que me ayudaron cuando me sentía pérdida en mi trabajo: Claudia, Pedro, Hector, César, Alberto, Dassori y Rabij. Gracias también a los amigos de Intevap: Españita, Mora, Dany, Alexander, Marinela, Mariu, Marian, Rafael, Nip, Alex y a todos los demás.

Quiero agradecer a todos mis amigos, a los que estuvieron conmigo, a los que hoy están y a los que siempre estarán. No los puede escribir porque son muchos, pero ustedes saben cuanto los quiero. Gracias.

RESUMEN

En la actualidad, como producto de múltiples investigaciones, PDVSA – Intevep ha desarrollado una tecnología denominada DHDVTM que está basada en una nueva configuración del esquema básico del proceso de hidrotratamiento y permite producir un combustible diesel con muy bajo contenido de azufre (ULSD: Ultra Low Sulfur Diesel), cumpliendo así con los requerimientos de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA).

Para lograr un desarrollo definitivo de la tecnología DHDVTM se hace necesario el análisis cinético de las reacciones que se llevan a cabo. Debido a esta necesidad, el objetivo principal de este Trabajo Especial de Grado, es la determinación de los parámetros cinéticos, tales como los factores pre-exponenciales de Arrhenius, las energías de activación y el orden de reacción parcial de hidrógeno en las reacciones de hidrodeshidrosulfurización (HDS), hidrodeshidronitrogenación (HDN) e hidrodeshidroadaromatización (HDA), las cuales se llevan a cabo en el proceso de hidrotratamiento, para la obtención de combustible diesel de muy bajo contenido de azufre (ULSD).

Para el cumplimiento de este objetivo, se observó y estableció el efecto de algunas de las variables de operación del proceso tales como temperatura, presión y velocidad espacial, sobre la cantidad de azufre, nitrógeno y aromáticos en el producto. Se analizaron, además, los modelos cinéticos a utilizar, los mecanismos de las reacciones y el método de ajuste cinético. Asimismo, se desarrolló una metodología basada en la simulación de resultados experimentales, correspondientes a pruebas que se han llevado a cabo en la planta de hidrotratamiento a escala banco para la obtención de un producto ULSD, usando para ello el paquete comercial de simulación Aspen Plus® 11.1. Con la finalidad de minimizar rápida y eficientemente el porcentaje de error que arroja el simulador, se utilizó el algoritmo genético como método de ajuste cinético.

En general, se pudieron ajustar los parámetros cinéticos de las reacciones de HDS, HDN y HDA, obteniéndose un porcentaje de error global de $\pm 5.65\%$, valor que refleja una adecuada precisión de los resultados obtenidos. De manera particular, el modelo de las reacciones de HDS arrojó un

error de $\pm 6.48\%$, en este caso se determinaron: 5 factores pre-exponenciales de Arrhenius, correspondientes a los 5 compuestos sulfurados característicos que reaccionan con el hidrógeno; un factor de adsorción, una energía de activación y un orden de reacción parcial de hidrógeno. Para la reacción de HDN el porcentaje de error del modelo fue de $\pm 3.37\%$, determinándose el factor pre-exponencial, la energía de activación y el orden de reacción parcial de hidrógeno. En el caso de las reacciones de HDA el error obtenido fue de $\pm 7.10\%$, determinándose: 6 factores pre-exponenciales, 6 energías de activación, correspondientes a las 3 reacciones directas y 3 reacciones inversas de los triaromáticos, diaromáticos y monoaromáticos, y un orden de reacción parcial de hidrógeno. Es importante destacar que tanto para los compuestos sulfurados, nitrogenados y aromáticos, se asumió pseudo-primer orden.

Finalmente, se pudo concluir que los resultados obtenidos se encuentran dentro de los intervalos reportados en la bibliografía; que las tendencias que presentaron los datos experimentales en relación con la variación de la temperatura, la presión y la velocidad espacial, coincidió con la esperada teóricamente; que los factores pre-exponenciales obtenidos para las reacciones de HDS, varían de acuerdo a la reactividad del compuesto, a mayor reactividad mayor valor del factor pre-exponencial, lo que se traduce en una mayor velocidad de reacción; que el uso del algoritmo genético permitió obtener resultados con porcentajes de error muy pequeños y que la tendencia del porcentaje de error en el algoritmo genético a medida que se van formando las generaciones, es a decrecer, cumpliéndose así el principio de la evolución natural según el cual está diseñado este método de ajuste cinético.

En definitiva, dentro de las recomendaciones para ajustes cinéticos posteriores, se pueden mencionar: incluir en las pruebas experimentales, variaciones en la relación hidrógeno / carga, para poder determinar los efectos de esta variable de operación en el proceso de hidrotratamiento; aumentar el número de pruebas experimentales a ser analizadas, de tal manera que se pueda abarcar un rango amplio para el cual el modelo cinético pueda adaptarse; probar la adaptación del modelo cinético con datos obtenidos con otros catalizadores tanto de la misma naturaleza Cobalto - Molibdeno como de otra naturaleza y con cargas provenientes de otras refinerías y con otras características.

ÍNDICE GENERAL

INDICE DE FIGURAS.....	x
INDICE DE TABLAS.....	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xiv
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo General.....	5
2.2 Objetivos Específicos.....	5
3. MARCO TEÓRICO.....	6
3.1 HIDROTRATAMIENTO.....	7
3.2 CATALISIS Y CATALIZADORES.....	13
3.3 TIPOS DE REACTORES DE HIDROTRATAMIENTO.....	16
3.4 VARIABLES DE OPERACIÓN.....	21
3.5 NATURALEZA Y REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS REPRESENTATIVOS DEL CORTE DIESEL.....	23
3.5.1 Identificación de los compuestos de azufre.....	24
3.5.2 Identificación de compuestos de nitrógeno.....	30
3.5.3 Identificación y reactividad de los compuestos aromáticos.....	32
3.6 COMBUSTIBLE DIESEL.....	34
3.7 PROCESO PDVSA-DHDVTM.....	36
3.8 MODELOS CINÉTICOS.....	38

3.9 ALGORITMOS GENÉTICOS.....	39
3.10 LA SIMULACIÓN DE PROCESOS.....	42
4. METODOLOGÍA.....	46
4.1 Familiarización con el paquete comercial de simulación Aspen Plus® 11.1.....	47
4.2 Selección del modelo cinético.....	49
4.3 Montaje de la simulación de la planta banco de hidrotratamiento de diesel.....	49
4.4 Análisis del algoritmo genético y rearrreglo del mismo.....	52
4.5 Resolución del ciclo iterativo de la simulación para la obtención de los parámetros cinéticos.....	53
4.6 Generación de datos a través del simulador con el modelo cinético optimizado.....	56
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	60
5.1 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS INVOLUCRADOS EN LAS REACCIONES DE HIDRODESULFURIZACIÓN (HDS), HIDRODESINITROGENACIÓN (HDN) E HIDRODESAROMATIZACIÓN (HDA).....	59
5.2 MODELO CINÉTICO.....	72
5.3 AJUSTE DEL ALGORITMO GENÉTICO.....	76
5.4 EFECTOS DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN.....	80
6. CONCLUSIONES.....	90
7. RECOMENDACIONES.....	93
8. BIBLIOGRAFÍA.....	95
9. APÉNDICES.....	100

INDICE DE FIGURAS

Figura N°1.	Diagrama de una Planta de Hidrotratamiento.....	7
Figura N°2.	Estructura y constantes cinéticas de cada grupo reactivo del diesel.....	25
Figura N°3.	Compuestos representativos de azufre.....	26
Figura N°4.	Adsorción no impedida sobre alúmina por parte de las moléculas de BT y DBT.....	27
Figura N°5.	Adsorción impedida sobre alúmina por parte de la molécula 4,6-DMDBT.....	28
Figura N°6.	Mecanismo de reacción general de la reacción de HDS de los dibenzotiofenos.....	28
Figura N°7.	Hidrogenación del compuesto 4,6- DMDBT.....	29
Figura N°8.	Compuestos de nitrógeno con anillos piridínicos de seis miembros.....	30
Figura N°9.	Compuestos de nitrógeno con anillos piridínicos de cinco miembros.....	30
Figura N°10.	Mecanismo de reacción de quinolina simplificado.....	32
Figura N°11.	Compuestos aromáticos característicos.....	33
Figura N°12.	Ruta de reacción para la hidrogenación del antraceno.....	34
Figura N°13.	Esquema general de la tecnología PDVSA-DHDV.....	40
Figura N°14.	Ventana principal del simulador Aspen Plus® 11.1.....	47
Figura N°15.	Esquema del ciclo iterativo para la simulación.....	54
Figura N°16.	Porcentaje de error arrojado por cada una de las Energías de Activación probadas para las reacciones de HDS.....	61
Figura N°17.	Porcentaje de error arrojado por cada una de las Energías de Activación probadas para las reacciones de HDN.....	62
Figura N°18.	Porcentaje de error arrojado por cada uno de los grupos de Energías de Activación probados para las reacciones de HDA.....	64
Figura N°19.	Porcentaje de error arrojado por cada uno de los órdenes de reacción del hidrógeno probados para las reacciones de HDS.....	66
Figura N°20.	Porcentaje de error arrojado por cada uno de los órdenes de reacción del hidrógeno probados para las reacciones de HDN.....	67

Figura N°21. Porcentaje de error arrojado por cada uno de los órdenes de reacción del hidrógeno probados para las reacciones de HDA.....	68
Figura N°22. Porcentaje de hidrodeshidrosulfurización (%HDS) para cada una de las corridas realizadas en la planta banco.....	72
Figura N°23. Porcentaje de hidrodeshidrosulfurización (%HDS) experimental en función del porcentaje de hidrodeshidrosulfurización teórico.....	73
Figura N°24. Porcentaje de hidrodeshidrogenación (%HDN) para cada una de las corridas realizadas en la planta banco.....	74
Figura N°25. Porcentaje de hidrodeshidrogenación (%HDN) experimental en función del porcentaje de hidrodeshidrogenación teórico.....	75
Figura N°26. Porcentaje de hidrodeshidrosulfurización (%HDA) para cada una de las corridas realizadas en la planta banco.....	75
Figura N°27. Porcentaje de hidrodeshidrosulfurización (%HDA) experimental en función del porcentaje de hidrodeshidrosulfurización teórico.....	76
Figura N°28. Porcentaje de error obtenido en cada una de las generaciones reportadas en la última corrida del algoritmo genético para las reacciones de HDS...	77
Figura N°29. Porcentaje de error obtenido en cada una de las generaciones reportadas en la última corrida del algoritmo genético para la reacción de HDN.....	78
Figura N°30. Porcentaje de error obtenido en cada una de las generaciones reportadas en la última corrida del algoritmo genético para las reacciones de HDA...	79
Figura N°31. Variación de la cantidad de azufre en el producto en función de la temperatura.....	81
Figura N°32. Variación de la cantidad de nitrógeno en el producto en función de la temperatura.....	82
Figura N°33. Variación de la cantidad de aromáticos en el producto en función de la temperatura.....	83
Figura N°34. Variación de la cantidad de azufre en el producto en función de la presión.....	84

Figura N°35. Variación de la cantidad de nitrógeno en el producto en función de la presión.....	85
Figura N°36. Variación de la cantidad de aromáticos en el producto en función de la presión.....	86
Figura N°37. Variación de la cantidad de azufre en el producto en función de la velocidad espacial.....	87
Figura N°38. Variación de la cantidad de azufre en el producto en función de la velocidad espacial.....	88
Figura N°39. Variación de la cantidad de aromáticos en el producto en función de la velocidad espacial.....	89
Figura N°40. Distribución de los pseudocompuestos en la carga.....	104
Figura N°41. Distribución de parafinas en la carga según los pseudocompuestos.....	104
Figura N°42. Distribución de triaromáticos en la carga según los pseudocompuestos.....	105
Figura N°43. Distribución de diaromáticos en la carga según los pseudocompuestos.....	105
Figura N°44. Distribución de monoaromáticos en la carga según los pseudocompuestos.....	106
Figura N°45. Distribución de los compuestos sulfurados en la carga según los pseudocompuestos.....	106
Figura N°46. Distribución de los compuestos nitrogenados en la carga según los pseudocompuestos.....	107
Figura N°47. Esquema del encendido por compresión de un motor diesel.....	110
Figura N°48. Algunos aditivos para el mejoramiento del combustible diesel.....	111

INDICE DE TABLAS

Tabla N°1.	Rangos característicos de las variables del proceso de hidrotratamiento.....	23
Tabla N°2.	Energías de activación para cada uno de los grupos de reacciones especificados.....	72
Tabla N°3.	Energías de activación probadas para cada uno de los grupos de reacciones de los compuestos aromáticos.....	75
Tabla N°4.	Ordenes de reacción del hidrógeno para los diferentes grupos de reacción.....	77
Tabla N°5.	Valores del factor pre-exponencial de Arrhenius para cada uno de los compuestos sulfurados y del factor de adsorción.....	81
Tabla N°6.	Factor pre-exponencial de Arrhenius para la ecuación cinética de la Quinolina.....	82
Tabla N°7.	Factores pre-exponenciales de Arrhenius para las reacciones directas e inversas de cada uno de los grupos de compuestos aromáticos.....	83
Tabla N°8.	Condiciones de operación de las corridas realizadas en planta banco...	102
Tabla N°9.	Datos de la destilación simulada ASTM D2887.....	103
Tabla N°10.	Distribución de los compuestos aromáticos en la carga.....	103
Tabla N°11.	Distribución de los compuestos sulfurados y nitrogenados en la carga..	104
Tabla N°12.	Algunas propiedades de la carga.....	104
Tabla N°13.	Diferencias entre la Gasolina y el Diesel.....	111
Tabla N°14.	Diferencias entre motor Diesel y motor de Gasolina.....	111

LISTA DE SIMBOLOS

ΔG = variación de la energía libre

de Gibbs (Kcal/mol)

K_e = constante de equilibrio (adim)

k_1 : constante cinética directa

[1/tiempo.Concentración ^{$\alpha-1$}]

k_2 : constante cinética inversa

[1/tiempo.Concentración ^{$\alpha-1$}]

r = velocidad de reacción [mol/tiempo.volumen]

k = factor pre-exponencial

[1/tiempo.Concentración ^{$\alpha-1$}]

T = temperatura absoluta (K)

T_0 = temperatura de referencia (K)

n = exponente de temperatura (adim)

m = exponente del término de adsorción (adim)

E_a = energía de activación (kcal/mol)

R = constante universal de los gases (Kcal/mol.K)

K = constante de velocidad

[1/tiempo.Concentración ^{$\alpha-1$}]

N = número de componentes (adim)

M = número de términos en la expresión de adsorción (adim)

C = concentración del componente (mol/l)

i, j = índices (adim)

α = orden de reacción (adim)

β = exponente 2 (adim)

un = exponente (adim)

A, B, C, D = constantes (adim)

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

El fenómeno de la contaminación ambiental es un problema que se ha agudizado en las últimas dos décadas. Entre las causas más resaltantes de este incremento se encuentra el aumento de la densidad de vehículos en circulación, razón por la cual al hacer referencia al crecimiento sustentable de los países, se está considerando a los combustibles como un factor importante dentro del mismo, ya que el problema ambiental juega un papel preponderante en el ámbito internacional. En este sentido, las especificaciones de los combustibles van más allá del enfoque eminentemente técnico (número de octano en la gasolina, número de cetano en el diesel, punto de humo en el kerosén, entre otros) ya que toman en consideración el impacto ambiental que causan estos.

En el caso particular del combustible diesel, se tiene que los principales compuestos contaminantes que éste presenta son los compuestos sulfurados, los cuales al estar en contacto con la humedad atmosférica producen la llamada “lluvia ácida”. Esta situación, sumada al incremento de la demanda de combustible diesel y la presión ejercida por la industria automotriz, ha convertido a la especificación de contenido de azufre en el diesel en una de las regulaciones más estrictas a ser cumplidas por la industria de los hidrocarburos. De tal manera que Petróleos de Venezuela (PDVSA), como una de las principales industrias petroleras del mundo, se ha propuesto a través de PDVSA – Intevep, fomentar la investigación y el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan la producción de un combustible diesel con niveles muy bajos de azufre.

El hidrotratamiento (HDT) es uno de los procesos más utilizados para el mejoramiento de la calidad del diesel. Mediante este proceso se reducen los contenidos de azufre y nitrógeno principalmente, pero también se hidrogenan moléculas aromáticas y olefinas. En la actualidad, como producto de sus investigaciones, PDVSA – Intevep ha desarrollado una tecnología denominada DHDVTM que está basada en una nueva configuración del esquema básico del proceso de hidrotratamiento y permite producir un combustible diesel con muy bajo contenido de azufre (ULSD: Ultra Low Sulfur Diesel), cumpliendo así con los requerimientos, cada vez más exigentes y estrictos, de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos.

Para lograr un desarrollo definitivo de la tecnología DHDVTM se hace necesario el análisis cinético, termodinámico y químico del proceso en general. Debido a esta necesidad, con el presente Trabajo Especial de Grado se está haciendo un aporte desde el punto de vista de la cinética del proceso, tomando en cuenta los resultados experimentales obtenidos a través de pruebas realizadas en PDVSA – Intevep en una planta de hidrotratamiento de diesel a escala banco.

En este sentido, el objetivo principal de este Trabajo Especial de Grado, fue la determinación de los parámetros cinéticos tales como los factores pre – exponenciales de Arrhenius, las energías de activación y el orden de reacción parcial de hidrógeno en las reacciones asociadas al proceso de hidrotratamiento para la obtención de combustible diesel de muy bajo contenido de azufre (ULSD).

Para el cumplimiento de este objetivo, se observó y estableció el efecto de algunas de las variables de operación del proceso tales como temperatura, presión y velocidad espacial, sobre la cantidad de azufre, nitrógeno y aromáticos en el producto. Además se analizaron los modelos cinéticos a utilizar, los mecanismos de las reacciones y el método de ajuste cinético. Asimismo, se desarrolló una metodología basada en la simulación de la planta banco de hidrotratamiento para la obtención de un producto ULSD, usando para ello el paquete comercial de simulación Aspen Plus® 11.1. Con la finalidad de minimizar rápida y eficientemente el porcentaje de error que arroja el simulador, se utilizó el algoritmo genético como método de ajuste cinético.

2. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

A continuación se presentan los objetivos que se pretenden alcanzar en este Trabajo Especial de Grado:

Objetivo general

- ✓ Determinar los parámetros cinéticos asociados a las reacciones de hidrodesulfurización, hidrodesaromatización e hidrodesnitrogenación presentes en el proceso de hidrotratamiento de diesel.

Objetivos específicos

- ✓ Determinar los órdenes de reacción y los factores pre – exponenciales de Arrhenius para las principales reacciones del hidrotratamiento de diesel.
- ✓ Aplicar un algoritmo genético para la obtención de los parámetros cinéticos óptimos.
- ✓ Hacer un estudio de sensibilidad paramétrica de las principales variables de operación con los datos experimentales disponibles.
- ✓ Diferenciar el proceso de hidrotratamiento convencional con el desarrollado por la tecnología PDVSA- DHDV.
- ✓ Familiarizarse con el simulador Aspen Plus® 11.1.

3. MARCO TEÓRICO

3. MARCO TEÓRICO

A continuación se presentan los diferentes tópicos que permitirán el entendimiento de cada una de las partes de este trabajo. Serán explicados desde los conceptos básicos de hidrotratamiento, catálisis y catalizadores, pasando luego por definir el modelo de un reactor de hidrotratamiento, las variables de operación, la naturaleza de los compuestos de un corte diesel, las características principales del combustible diesel, el proceso DHDVTM, hasta culminar explicando los modelos cinéticos, el algoritmo genético y la simulación de procesos.

3.1 HIDROTRATAMIENTO (HDT)

El Hidrotratamiento (HDT) es un proceso catalítico heterogéneo que consiste en la remoción de heteroátomos, así como la hidrogenación de olefinas o compuestos aromáticos, para producir derivados estables y ambientalmente aceptables. A este proceso se someten los gasóleos primarios, gasóleos de vacío, productos de desintegración, así como las corrientes obtenidas en las plantas de hidrodesintegración (Gary, 1994). Aunque hay alrededor de 30 procesos de tratamiento con hidrógeno, la mayoría de ellos tienen esencialmente el mismo diagrama de flujo para una aplicación dada (ver figura N°1)

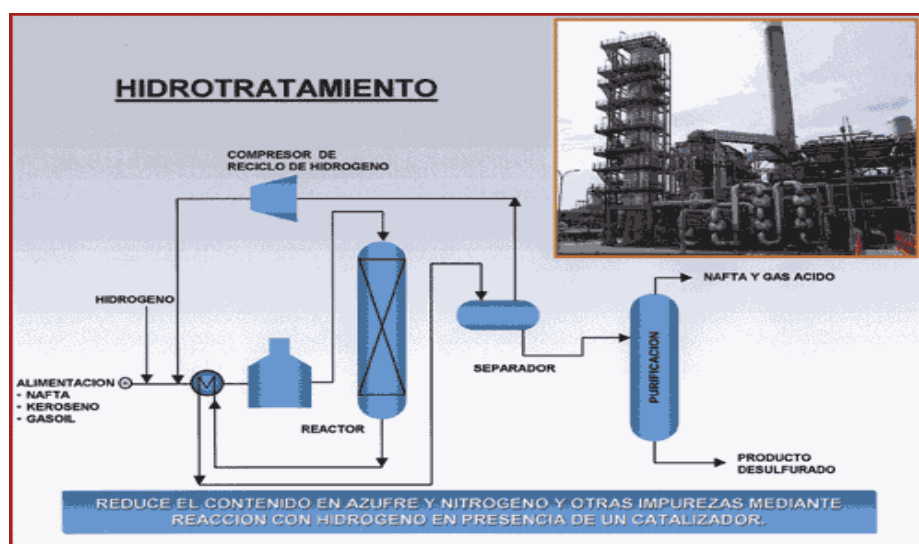


Figura N°1. Diagrama de una Planta de Hidrotratamiento

(<http://www.coiim.es/enla/Industria/prochidrotratam.htm>)

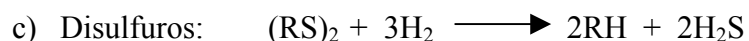
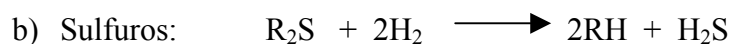
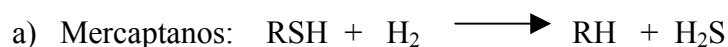
En general, el proceso de hidrotratamiento consiste en que la alimentación fresca se mezcla con gas rico en hidrógeno antes de precalentarse a la temperatura adecuada de entrada al reactor. La mayoría de las reacciones de hidrotratamiento se llevan a cabo por debajo de los 800°F para minimizar el craqueo. La alimentación fresca combinada con el gas rico en hidrógeno entra en la parte superior del reactor de lecho fijo. El hidrógeno, en presencia del catalizador, reacciona con el aceite para producir sulfuro de hidrógeno, amoníaco, hidrocarburos saturados y metales libres. Los metales permanecen en la superficie del catalizador, mientras que los otros productos abandonan el reactor con la corriente de hidrógeno – aceite. El efluente del reactor se enfría antes de entrar en el equipo que permite separar el producto del gas rico en hidrógeno. Luego en una columna de agotamiento, se eliminan los productos ligeros y cualquier sulfuro de hidrógeno remanente, por último el gas tratado se recicla al reactor (Gary, 1994).

Si bien esta descripción corresponde a un esquema típico de hidrotratamiento, debe tomarse en cuenta que pueden existir variaciones (Gary, 1994), por ejemplo:

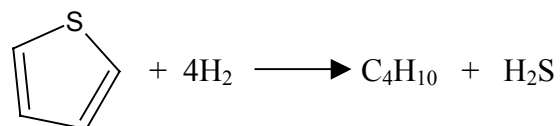
- En algunos casos, especialmente cuando la carga proviene directamente de líneas y no existen problemas potenciales de formación de depósitos, sólo la alimentación líquida se precalienta con los efluentes del reactor y luego se mezcla con el gas.
- Generalmente para el hidrotratamiento de productos livianos, como naftas vírgenes, se utiliza el modo de operación sin reciclo de gases.
- En algunos esquemas se utiliza inyección de aceite de lavado en el sistema de separación, para eliminar fundamentalmente los hidrocarburos livianos presentes en el gas de reacción.
- Aunque generalmente el tipo de reactor empleado es de lecho fijo, cuando se procesan cargas residuales con alto contenido de contaminantes organometálicos, se emplean reactores especiales que contemplan el reemplazo continuo o periódico del catalizador envejecido. Entre ellos se pueden mencionar el reactor de lecho móvil (reactor tipo bunker), y el reactor de columna de burbujeo (reactor tipo slurry).

Por otra parte, es importante mencionar que dentro del proceso de hidrotratamiento se llevan a cabo varios sub – procesos según el objetivo principal de la operación y según la reacción que ocurra. Sin embargo, se puede decir que la reacción principal del tratamiento con hidrógeno es la desulfurización. A continuación se presenta el objetivo de cada uno de estos sub – procesos y las reacciones químicas que ocurren en ellos (Peña, 2002)

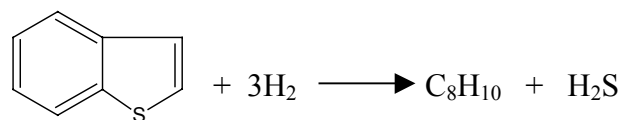
1. **Hidrodeshulfuración (HDS):** el objetivo de este proceso es remover el átomo de azufre mediante la ruptura del enlace C-S. A través de este proceso se eliminan los compuestos sulfurados responsables de las emisiones de SO_x al ambiente. Además, estos compuestos actúan como venenos para los catalizadores de algunos procesos de conversión (Gary, 1994). Entre las reacciones características que se pueden llevar a cabo en este proceso tenemos:



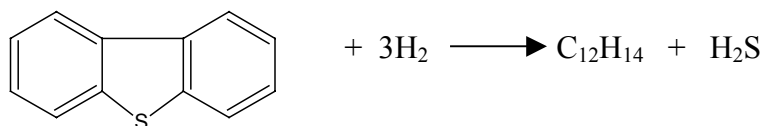
- d) Tiofenos:



- e) Benzotiofenos:

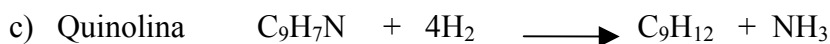
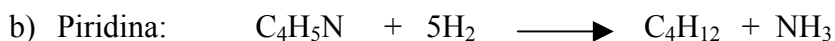
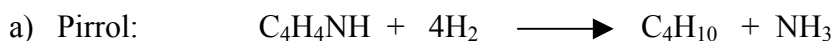


f) Dibenzotiofenos:



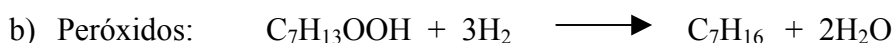
Para las reacciones de hidrodesulfurización se toman generalmente como compuestos característicos el tiofeno y algunos derivados del benzotiofeno y del dibenzotiofeno, ya que son los compuestos que mayoritariamente están presentes en las diferentes cargas de hidrocarburos (Cooper y Knudsen, 2000).

2. **Hidrodesnitrogenación (HDN):** el objetivo de este proceso es remover los átomos de nitrógeno mediante la ruptura del enlace C-N. Mediante este proceso se eliminan los compuestos nitrogenados que son responsables de las emisiones de NO_x al ambiente y del envenenamiento de los catalizadores de hidrocrackeo y reformación catalítica (Grafeo, 1998). Dentro de las reacciones características que ocurren en este proceso se pueden observar:



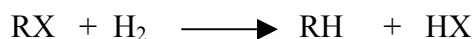
Es importante destacar que la remoción de nitrógeno es más difícil que la remoción de azufre. A pesar de ello históricamente este hecho era considerado de poca importancia debido a la cantidad relativa de compuestos de nitrógeno presentes en las cargas convencionales. Sin embargo, esta situación ha cambiado por la creciente necesidad de procesar cargas más pesadas. Además se ha demostrado que los compuestos de nitrógeno, debido a su alta adsorptividad en el catalizador, tienen fuertes efectos inhibidores sobre otras reacciones deseables del hidrotratamiento (Manual Básico de Hidrotratamiento, 1990)

3. **Hidrodesoxigenación (HDO):** este proceso involucra la ruptura del enlace C-O en los compuestos de oxígeno, los cuales comprenden principalmente los ácidos nafténicos y fenoles. Estos compuestos inducen la formación de agua durante las reacciones de hidrogenación, lo cual afecta negativamente la vida promedio de los catalizadores. Además estos compuestos son responsables de la formación de materiales resinosos solubles en combustibles (Gary, 1994).



El hidrotratamiento requerido para remover azufre y nitrógeno generalmente también elimina el oxígeno adecuadamente a las mismas condiciones de operación. El mecanismo de desoxidación es similar al de desulfurización. Se adsorbe el oxígeno en la superficie del catalizador, se rompe el enlace C-O y luego ocurre la hidrogenación

4. **Hidrodeshalogenación:** este proceso involucra la ruptura del enlace C-X en los compuestos halogenados, los cuales comprenden los compuestos que poseen un enlace con algún halógeno, principalmente los cloruros.



X: halógeno.

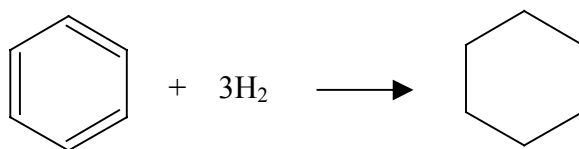
5. **Hidrocraqueo:** las moléculas complejas de hidrocarburos, sometidas a altas temperaturas en una atmósfera de hidrógeno, se rompen formando moléculas más simples. El hidrocraqueo reduce el peso molecular promedio, disminuye el intervalo de ebullición, la viscosidad y la densidad. Esta reacción puede o no ser deseable según el objetivo del hidrotratamiento. Si el objetivo es reducir el contenido de azufre, el hidrocraqueo no es deseable; lo contrario ocurre si el objetivo es hidroconvertir residuos a productos más livianos.

Como ejemplo de la reacción de hidrocrackeo, se tiene:

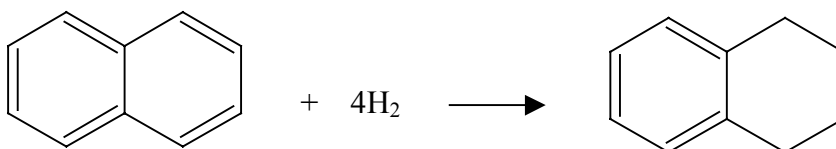


6. **Hidrodesaromatización (HDA):** consiste en la hidrogenación de compuestos aromáticos para obtener compuestos totalmente saturados o con menor grado de insaturación. Los compuestos poliaromáticos son responsables de la formación de gomas, de color indeseable y desactivación rápida del catalizador debido a la deposición de coque (Turaga, 2000). A continuación se presentan unos ejemplos de las reacciones de HDA.

a) Benceno:



b) Poliaromáticos:



7. **Hidrodesmetalización (HDM):** este proceso implica la ruptura del enlace C-M, donde M es un metal pesado, por ejemplo vanadio y níquel. Estos metales pueden bloquear los sitios activos del catalizador de manera indirecta ya que favorecen la deposición del coque.



Hay que resaltar que todas las reacciones del proceso de hidrotratamiento son exotérmicas y, dependiendo de las condiciones específicas, se observa normalmente un aumento de 5 a 20°F a través del reactor. Por otra parte, también debemos resaltar que las reacciones de mayor importancia en el proceso de hidrotratamiento de diesel, son las reacciones de hidrodesulfurización, hidrodesnitrogenación e hidrodesaromatización, ya que los compuestos sulfurados y nitrogenados constituyen los principales contaminantes de las fracciones diesel y los aromáticos son los principales causantes de la formación de gomas, de color indeseable y de la desactivación del catalizador.

3.2 CATALISIS Y CATALIZADORES

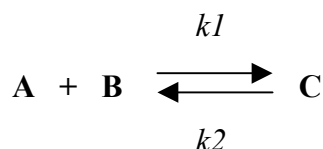
El término *catálisis* agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente in-situ. Bajo tal condición la catálisis es una rama de la cinética química. La cinética química se ocupa del estudio dinámico de las reacciones químicas tomando en cuenta el mecanismo en el nivel molecular de tales transformaciones. El concepto de velocidad de reacción traduce la rapidez con la que en un sistema se produce una transformación química.

W. Ostwald fue el primero en señalar que la presencia de un *catalizador* en el sistema de reacción se limita a modificar la velocidad de la reacción. El catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción. Otras definiciones y/o características de un catalizador son:

- Un catalizador es una sustancia que sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio.
- Un catalizador es una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción.
- Un catalizador no puede actuar en reacciones termodinámicamente imposibles ($\Delta G > 0$). Esto literalmente significa que un catalizador no hace milagros. De la misma forma que la

termodinámica establece que no puede existir la máquina de movimiento perpetuo, también delimita el campo de acción de los catalizadores.

- Para una reacción en equilibrio,



el catalizador no modifica el valor de la constante de equilibrio $Ke = \frac{k_1}{k_2}$ (1)

Como consecuencia de lo anterior, un aumento de la velocidad en una dirección es acompañado por un aumento similar en la constante de velocidad de la reacción inversa (k_2). En un sentido práctico esto quiere decir que un catalizador de una reacción lo es igualmente para la reacción inversa. Esta condición se aplica igualmente al mecanismo catalítico bajo el principio de microrreversibilidad que dice que la reacción debe seguir los mismos pasos en un sentido o en el otro.

- El catalizador puede tener uno o dos efectos sobre un sistema, un efecto acelerador o un efecto orientador. En el segundo caso, la función catalítica se observa en la variación de los valores de selectividad de un proceso cuando varias direcciones son termodinámicamente posibles.
- El catalizador tiene una vida limitada, sin embargo, en lapsos cortos se puede decir que permanece inalterado; esta característica es de suma importancia para estudios cinéticos. El número de moléculas que transforma un catalizador por cada sitio catalítico (número de rotación) generalmente es muy elevado (10^{-2} a 10 moléculas por sitio y por segundo), lo cual hace que al cabo de algunas horas el sitio catalítico haya sido usado miles de veces. En algunos procesos industriales la vida útil del catalizador puede ser de varios años para transformar una molécula de reactivo. Algunas veces esas moléculas que reaccionaron no salen de la superficie, cubriéndola y provocando una disminución del número de sitios

activos. Existen algunas sustancias que tienden a “frenar” las reacciones a través de un efecto llamado “inhibición”, sin embargo, estas especies cinéticamente activas no son especies catalíticas, no se trata de un fenómeno catalítico en sí, ya que no se ponen en juego el mismo tipo de factores energéticos. Esto significa que no existe una catálisis negativa⁽²⁾.

A nivel industrial los catalizadores de hidrotratamiento comprenden a los óxidos de cobalto y molibdeno sobre alúmina, óxido de níquel, tiomolibdeno de níquel, sulfuros de tungsteno y níquel, y óxido de vanadio. Los catalizadores de óxidos de cobalto y molibdeno sobre alúmina son los que se usan generalmente, ya que han probado ser altamente selectivo, fáciles de regenerar y resistentes al envenenamiento. Los catalizadores están compuestos por dos partes: el soporte y la fase activa, los primeros son materiales cuya base está comprendida por aluminas y estos se han modificado en su forma. Los metales, son utilizados para hidrotratar las corrientes destinadas a la formulación del diesel con el Molibdeno (Gary, 1994).

El primer catalizador para el hidrotratamiento de corrientes para la producción de Diesel fue del tipo Molibdeno-Níquel, de forma esférica y denominado IMP-DSD-1. Actualmente, el IMP cuenta con nuevas generaciones identificadas a la fecha como IMP-DSD-10, 11 y 14; estos son de forma trilobular, diseñados por computadora y probados a nivel de planta piloto, sus metales activos son Molibdeno y Cobalto que son los que se utilizan en la producción del Diesel en la industria nacional de refinación. Sin embargo, la combinación Molibdeno y Níquel también esta siendo utilizada porque es resistente a altas presiones, a pesar, de alto consumo de hidrógeno que genera.

La eliminación de nitrógeno tiene una importancia significativa, los catalizadores formados por compuestos de Níquel – Cobalto – Molibdeno o de Níquel – Molibdeno, con soporte de alúmina, son los más eficaces. El nitrógeno normalmente es más difícil de eliminar de las corrientes de hidrocarburo que el azufre y cualquier tratamiento que reduzca el exceso de concentración de nitrógeno a un nivel satisfactorio, eliminará efectivamente el exceso de azufre.

En definitiva, los catalizadores de hidrotratamiento deben presentar una alta funcionalidad catalítica, lo cual dependerá de las necesidades del refinador (especificaciones del producto final), los intervalos de las condiciones de operación factibles y de la naturaleza y reactividad de la carga.

3.3 TIPOS DE REACTORES DE HIDROTRATAMIENTO

En los procesos de Hidrotratamiento se utilizan reactores trifásicos, es decir, reactores en los cuales una fase gaseosa y una fase líquida se ponen en contacto con una fase sólida constituida por el catalizador. El análisis y el diseño de estos reactores se complican debido a varios factores, como por ejemplo, transferencia de masa, difusión interpartícula e intrapartícula, cinéticas no lineales, mezclado axial y mojado parcial de las partículas de catalizador. En la última década se han hecho considerables avances en la comprensión de los aspectos básicos de los sistemas trifásicos y en el desarrollo de procesos racionales de diseño.

A continuación se descubrirán los tipos de reactores y se analizarán algunos aspectos fluidodinámicos asociados a los reactores más utilizados en procesos de hidrotratamiento.

Tipos de reactores trifásicos

Los reactores trifásicos utilizados en Procesos de Hidrotratamiento se pueden clasificar en dos categorías principales:

1. Reactores de lecho fijo

En este tipo de reactores, las fases líquida y gaseosa se desplazan a través de un lecho fijo de partículas de catalizador. Los modos de operación son:

- a) Flujo cocrrente descendente del gas y el líquido, conocidos convencionalmente como reactores “trickle-bed” o de escurrimiento.
- b) Flujo descendente del líquido y contracorriente ascendente del gas.

- c) Flujo cocorriente ascendente de ambas fases, referidos como reactores empacados de burbujeo.

Los reactores “trickle-bed” son los más utilizados en Hidroprocesos. En ellos, el líquido constituye la fase dispersa y fluye hacia abajo generalmente en forma de película sobre el catalizador, mientras que el gas es la fase continua. Esta operación se prefiere a aquella en la cual el gas fluye en forma ascendente contracorriente, ya que permite la utilización de mayores flujos en la unidad (Manual Básico de Hidrotratamiento, 1990).

En operaciones gas-líquido-sólido, ambas resistencias a la transferencia de masa: gas-líquido y líquido-sólido son importantes y se tratan de manera separada. En un reactor trickle-bed, debido a la delgadez de la película del líquido, esas resistencias son combinadas y la resistencia de la película líquida es muy pequeña en comparación con otro tipo de operación gas-líquido-sólido. Otra ventaja de este tipo de reactor es que presenta menor caída de presión. Esta baja caída de presión permite mantener una presión parcial del gas reactante (H_2 en el caso de un proceso de hidrotratamiento) en el reactor (Shah, 1979).

Generalmente, los reactores trickle-bed industriales se operan bajo condiciones cercanas al flujo pistón y perfecto mojado de catalizador (Shah, 1979). Estos factores permiten alcanzar altas conversiones. Además, la operación se realiza normalmente en un esquema de flujo cocorriente descendente, por lo cual se considera que la inundación no es problema.

Aunque este tipo de reactor presenta muchas ventajas existen algunas desventajas mayores. Por ejemplo, si opera a bajos flujos de líquido, se hacen presentes algunas consecuencias como producto de la mala distribución del flujo tales como canalización, by-pass y mojado incompleto del catalizador (Shah, 1979).

Levenspiel demostró que cada partícula de catalizador actuaba como un tanque agitado cuando se consideraba un flujo gaseoso pasando a través de un reactor de lecho fijo (Korsten y Hoffmann, 1996). Para un flujo líquido, Levenspiel concluyó que un tanque agitado se

correspondía con 1 a 4 partículas del lecho. A partir de esto, se puede asumir que al existir gran número de partículas de catalizador, estas se pueden simular como un gran número de tanques perfectamente agitados. A su vez, estos tanques agitados de volumen total V se pueden simular como un solo flujo pistón de igual volumen (Fogler, 2000).

Al considerar la condición de flujo pistón se está asumiendo además que el fluido es radialmente isotrópico (sin gradiente de masa y energía). Esto también implica que el mezclado axial es despreciable.

En cuanto a las principales diferencias entre los reactores de escurrimiento y los de burbujeo se encuentran:

- En los reactores “trickle-bed” que operan a bajos flujos de líquido, parte del catalizador puede no estar mojado y permanecer expuesto sólo a la fase gaseosa, lo que podría producir puntos calientes, incrementos incontrolados de temperatura (“runaway”), y baja utilización del catalizador. Esto no ocurre en los reactores de flujo cocorriente ascendente ya que la distribución de líquido en la sección transversal es mejor y el catalizador está completamente mojado, incrementándose así la efectividad del mismo cuando el reactante limitante se encuentra en la fase líquida.
- La caída de presión es menor en operaciones de flujo descendente en comparación a las de flujo ascendente, lo que reduce los costos asociados al bombeo, y la variación de la presión parcial de los reactantes gaseosos.
- La presencia de mayor cantidad de líquido en los reactores de burbujeo puede ser útil en situaciones en las que el catalizador se desactiva por deposición de sustancias poliméricas, ya que estas impurezas son “lavadas” mas efectivamente en operaciones de flujo ascendente.

- La transferencia de calor y la remoción de calor son más eficientes en reactores de burbujeo debido al mayor volumen de líquido presente en el reactor, y a la mayor velocidad de líquido y retromezclado axial.
- Para los mismos flujos de gas y líquido, el reactor de flujo ascendente posee coeficientes volumétricos de transferencia de masa gas-líquido mayores, en relación con los coeficientes líquido-sólido.
- Debido a la mayor cantidad de líquido presente en los reactores de flujo ascendente, la contribución de reacciones homogéneas laterales puede ser mayor.

2. Reactores de lecho móvil

En los reactores de lecho móvil el catalizador está en estado suspendido. Dependiendo del mecanismo por el cual el catalizador se mantiene en movimiento, estos se clasifican en:

- a) Reactores “slurry” agitados mecánicamente.
- b) Reactores “slurry” de burbujeo, en los cuales se utilizan pequeñas partículas que se mantienen suspendidas debido fundamentalmente a la agitación inducida por el gas.
- c) Reactores de lecho fluidizado, en los que las partículas de catalizador se suspenden por la acción combinada del movimiento de las burbujas de gas y el flujo en cocorriente del líquido.

Los primeros tienen la ventaja de mayor eficiencia en las transferencias de calor y masa, y una distribución uniforme de catalizador, aunque el desgaste del mismo puede ser significativo. Por otro lado, los requerimientos de energía son mayores. El diseño mecánico de los reactores “slurry” de burbujeo y los de lecho fluidizado es más simple que el de los “slurry” agitados mecánicamente. La separación del catalizador es más sencilla en los reactores de lecho fluidizado ya que el tamaño de las partículas es mayor en comparación a las usadas en los otros dos tipos (Manual Básico de Hidrotratamiento, 1990).

Comparación entre los reactores de lecho fijo y los de lecho móvil

Debido a la naturaleza de los sistemas trifásicos, deben ocurrir una serie de pasos antes de que las especies químicas se conviertan en los productos deseados. En primer lugar, la transferencia de masa del gas al líquido, la transferencia de masa del seno del líquido a la superficie del catalizador, y la difusión en los poros del catalizador donde ocurren las reacciones químicas. La velocidad de reacción global estará limitada por estos factores. Los procesos de transferencia de masa son generalmente más rápidos en los reactores tipo “slurry”, ya que se pueden utilizar partículas mucho más pequeñas, por lo que las velocidades de transferencia de masa del líquido al sólido, y en el interior del sólido son más rápidas permitiendo así una utilización del catalizador más eficiente. Sin embargo, la carga de catalizador, es decir la cantidad de catalizador por unidad de volumen de reactor es menor en estos sistemas. En vista de que la velocidad de reacción es también proporcional a la carga de catalizador, la velocidad por unidad de volumen de reactor es mayor en reactores de lecho empacado, excepto para catalizadores muy activos, donde es la transferencia de masa la que gobierna la velocidad global de reacción. Entonces, la velocidad de reacción por unidad de volumen del reactor es menor en los reactores tipo “slurry”, mientras que la velocidad por unidad de peso de catalizador es mayor.

Las reacciones homogéneas colaterales pueden producirse en mayor extensión en los reactores de lecho móvil debido a la mayor cantidad de líquido presente.

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

Por todo lo mencionado anteriormente, se concluye que si se desea una alta conversión de la fase líquida, las operaciones de lecho fijo deben preferirse.

En cuanto a la transferencia de calor, ésta es más eficiente en los reactores “slurry”, por lo que el control de temperatura se facilita. Esto implica temperatura uniforme en los sitios activos del

catalizador y evita la formación de puntos calientes. La presencia de mayor cantidad de líquido en reactores “slurry” también permite un mejor control de la temperatura debido a la alta capacidad calorífica de la fase líquida.

Aunque, debido al estado suspendido de las partículas, el manejo del catalizador es más fácil en los reactores de lecho móvil en comparación a los de lecho fijo, sin embargo, los reactores de lecho fijo presentan desventajas ya que requieren de una parada del proceso para la descarga del catalizador. Además, problemas como taponamiento de lechos debido a la formación de residuos no volátiles y conglomerados, se elimina en los reactores “slurry” ya que se utilizan pequeñas partículas en movimiento.

Finalmente, conveniente mencionar que cuando se requieren operaciones en modo continuo, es conveniente utilizar los reactores de lecho fijo de escurrimiento, los de lecho fijo de burbujeo, o los reactores “slurry” de burbujeo, ya que la separación del catalizador es más fácil.

4.1 VARIABLES DE OPERACIÓN

En cuanto a las variables de operación más importantes en el proceso de hidrotratamiento tenemos: la temperatura, la presión parcial de hidrógeno, la velocidad espacial y la relación hidrógeno – carga. A continuación se describe la influencia que estas variables pueden tener en el proceso.

✓ Temperatura

La temperatura tiene gran influencia en el funcionamiento de una unidad de hidrotratamiento y se considera la variable más importante para controlar el nivel de progresión de las reacciones.

En general, un aumento en la temperatura conlleva a una mayor remoción de azufre y nitrógeno y a una mayor saturación de compuestos aromáticos. Sin embargo, algunas propiedades del producto pueden desfavorecerse con un aumento de temperatura, cuyas consecuencias pueden

ser el desmejoramiento del color del producto, la producción de craqueo térmico, la formación de coque y la aceleración de la desactivación del catalizador (Jiménez, 2001).

✓ **Presión**

La presión también es considerada una variable importante, ya que las altas presiones de hidrógeno sirven para suprimir la formación de coque, aumentando así la vida del catalizador y promoviendo las reacciones de hidrogenación (Peña, 2002).

Por regla general, al aumentar la presión aumenta la remoción de nitrógeno y azufre, y las reacciones de saturación. También cuanto más alta sea la presión, más lenta será la velocidad de desactivación del catalizador y por ende el ciclo de vida del mismo será más largo. (Manual Básico de Hidrotratamiento, 1990).

✓ **Velocidad espacial**

En la terminología de hidrotratamiento, la velocidad espacial se define como la cantidad de hidrocarburo alimentado que pasa por un volumen determinado de catalizador en un período de tiempo determinado. Por tanto, el recíproco de la velocidad espacial es proporcional al tiempo de residencia de la carga en el reactor. Esto implica, que un aumento en la velocidad espacial hace que se reduzca el tiempo de contacto entre la carga y el catalizador, y por tanto, una reducción del porcentaje de todas las reacciones (Manual Básico de Hidrotratamiento, 1990).

✓ **Relación hidrógeno-carga**

Esta relación se define como el flujo volumétrico de hidrógeno dividido entre el flujo volumétrico de hidrocarburo que se alimenta a la unidad de hidrotratamiento. Se debe proporcionar suficiente hidrógeno para suplir la cantidad requerida por la reacción y el exceso necesario para cumplir con la mínima presión parcial de hidrógeno requerida a la salida del reactor (Manual Básico de Hidrotratamiento, 1990).

Los intervalos característicos de las variables de proceso en las operaciones de tratamiento con hidrógeno se muestran en la siguiente tabla (Gary, 1994).

Tabla N°1. Rangos característicos de las variables del proceso de hidrotratamiento.

Variables de Proceso	Rango de Operación
Temperatura (°F)	600 – 800
Presión (psig)	100 – 3000
Hidrógeno, pcs/bbl carga/bbl carga:	
Reciclado	2000
Consumo	200 – 800
Velocidad espacial (LHSV)	1, 5 – 8, 0

(Fuente: Gary, 1994)

3.5 NATURALEZA Y REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS REPRESENTATIVOS DEL CORTE DIESEL

La fracción “Diesel” destila dentro del rango 180-370°C. El combustible Diesel es una mezcla de corrientes de refinería, la cual está constituida principalmente por gasóleo atmosférico (AGO), gasóleo proveniente de craqueo catalítico (LCO) y una mezcla de ambos (Zeuthen, 2001; Ancheyta-Juárez, 1999). Según los procesos que tenga la refinería, la mezcla diesel puede contener también gasóleos provenientes de procesos térmicos como Visbreaking, coquización retardada y coquización fluidizada.

El AGO destila dentro del rango (230-360°C) y está compuesto principalmente por hidrocarburos saturados de cadena lineal y se caracteriza por tener entre 15 a 30 %v de contenido total de aromáticos. La distribución de estos compuestos oscila alrededor de los siguientes valores: 13-30 %p de monoaromáticos, 5-15 %p de diaromáticos y 0-5 %p de triaromáticos (Marroquín-Sánchez, 2001), mientras que las especies de azufre constituyen en total alrededor del 5 %p. El LCO destila dentro del rango (180-400°C) y contiene al menos 50 %p de aromáticos y aproximadamente 7 %p de especies sulfuradas (Turaga, 2000; Ancheyta-Juárez, 1999)

El contenido de nitrógeno también varía según el tipo de corte, Kasztelan (1991) reportó el contenido de nitrógeno en función del proceso del cual provenía el gasóleo. Así, un gasóleo producto de destilación atmosférica podía contener aproximadamente 400ppm, mientras que uno proveniente de Coquización retardada o Visbreaking podían tener entre 500 y 700 ppm. Se debe notar que esta distribución es un promedio y puede variar según el tipo de carga que ingresa al proceso. Por ejemplo, en el caso de destilación atmosférica dependerá del tipo de crudo alimentado a la torre.

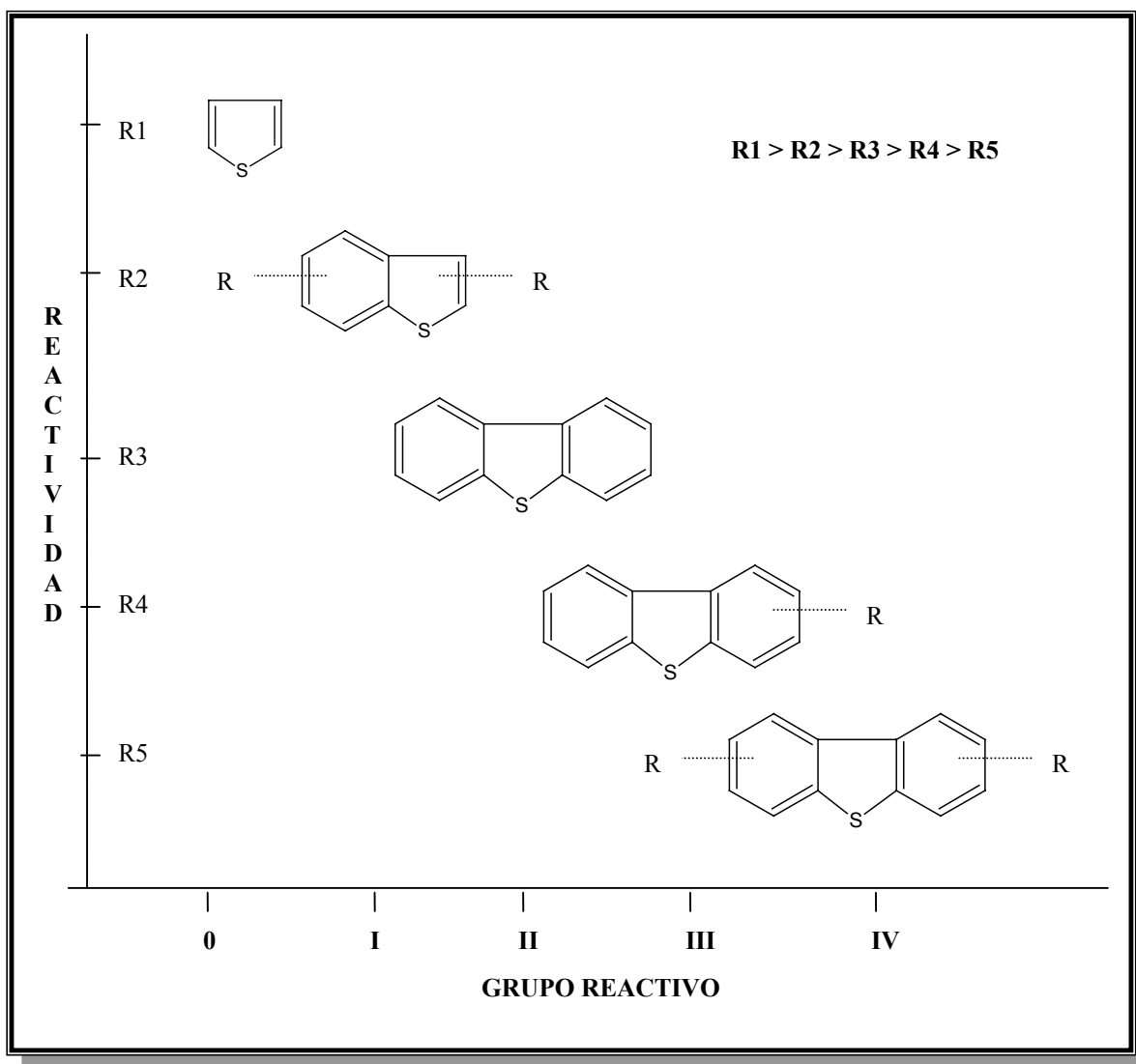
3.5.1 Identificación de los compuestos de azufre

Algunos trabajos más relevantes sobre identificación de compuestos de azufre en el combustible Diesel fueron realizados por el “Kuwait Institute For Scientific Research” (Andari, 1996), el “Chemical Inspection and Testing Institute of Japan” (Turaga, 2000) y la Universidad de Kyushu en Japón (Xiaoling, 1994).

De acuerdo a los estudios realizados en el “Kuwait Institute For Scientific Research”, la gran mayoría de los compuestos de azufre, identificados en gasóleos atmosféricos, pertenecen exclusivamente a dos clases de compuestos: (1) dibenzotiofenos (DBT) y (2) dibenzotiofenos sustituidos. Por otra parte, el “Chemical Inspection and Testing Institute of Japan” realizó estudios a la fracción de poliaromáticos de azufre de un AGO y demostró que ésta estaba formada predominantemente por benzotiofenos y dibenzotiofenos sustituidos.

Reactividad de los compuestos de azufre

Los compuestos de azufre presentes en el combustible Diesel pueden agruparse en cinco grupos reactivos (Xiaoling, 1994; Landau, 1997 y Turaga, 2000). En la siguiente figura se muestra la estructura de cada grupo reactivo en función de su constante cinética relativa.



**Figura N°2. Estructura y constantes cinéticas de cada grupo reactivo del diesel
(Xioaling Ma, 1994)**

Con base a las estructuras mostradas en la figura N°2, se utilizaron en este trabajo, los compuestos tiofeno (T), benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), como representativos de los grupos reactivo 0, I, II, III y IV, respectivamente (ver figura N°3).

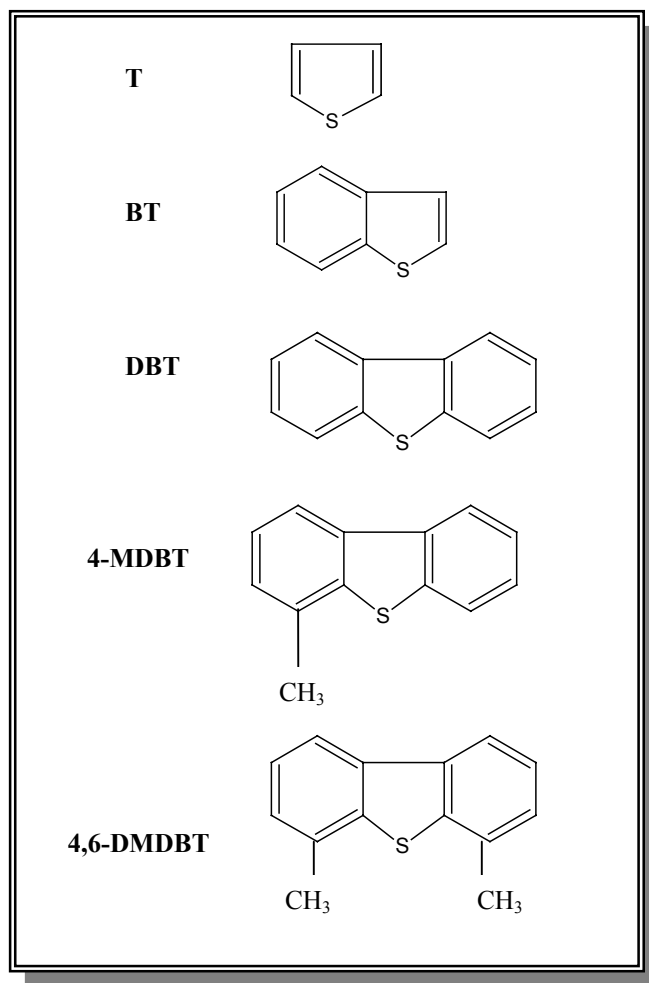


Figura N°3. Compuestos representativos de azufre (Larrubia, 2002).

La elección de los compuestos representativos de azufre, se apoya en los resultados del “Kuwait Institute For Scientific Research”. Este instituto encontró que el 4,6-dimetildibenzotiofeno era el compuesto menos reactivo durante el proceso de hidrotratamiento. Este particular también fue reportado por Cooper y Knudsen (2000) quienes incluyeron al compuesto 4-metildibenzotiofeno como uno de los compuestos más resistentes al proceso de desulfurización.

Modelo del Impedimento Estérico

La diferencia de reactividad entre los compuestos de azufre, cuya estructura difiere únicamente por la presencia de sustituyentes metilo, es un tema que merece consideración. Al respecto se decidió utilizar esta sección para presentar la evidencia existente acerca de cómo la posición y número de sustituyentes influyen en la reactividad promedio de la molécula.

Houlla, (1980) demostró que la sustitución del anillo aromático en posiciones remotas tales como 2-, 3-, 7- y 8- sobre el DBT no afectaban la reactividad de la molécula, mientras que sustituyentes en las posiciones 4- y 6- decrecían la reactividad del DBT sustituido en al menos un orden de magnitud. Desde entonces muchos otros estudios usando diferentes catalizadores y condiciones de operación han demostrado que las moléculas 4-MDBT y 4,6-DMDBT son los compuestos sulfurados menos reactivos por excelencia (Landau, 1997).

Para explicar el por qué se reduce la reactividad en los compuestos poliaromáticos de azufre cuando estos contienen sustituyentes se hará uso de un modelo reportado en la literatura, el cual es ampliamente aceptado por la mayoría de los investigadores de este tema. Aunque no se encontró un nombre para este modelo, bien se le puede llamar “Modelo del Impedimento Estérico” ya que de acuerdo a éste los sustituyentes alquilo en las posiciones 4- y 6- del DBT impiden físicamente la adsorción sobre la superficie del catalizador reduciendo así la probabilidad de ruptura del enlace C-S. Este modelo también predice que si uno de los dos anillos aromáticos es hidrogenado se permite una mejor interacción entre el átomo de azufre y la superficie catalítica. Las siguientes figuras ilustran el modo de adsorción de moléculas sustituidas y no sustituidas:

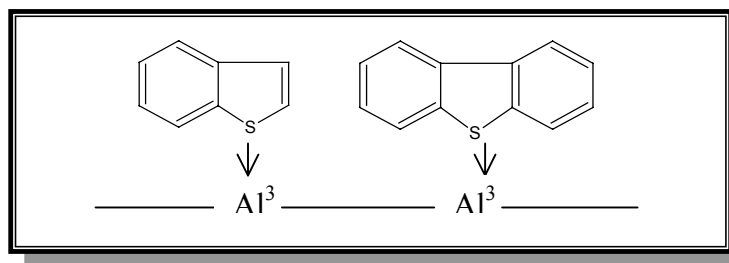


Figura N°4. Adsorción no impedida sobre alúmina por parte de las moléculas de BT y DBT (Larrubia, 2002).

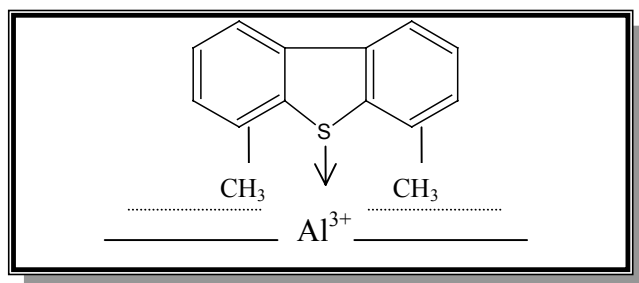


Figura N°5. Adsorción impedida sobre alúmina por parte de la molécula 4,6-DMDBT (Larrubia, 2002).

Debido a que los sutituyentes alquilo del DBT causan impedimento estérico para su adsorción sobre la superficie del catalizador, es necesario conocer cual es el mecanismo de desulfurización que prefieren las moléculas impedidas, tales como 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

Mecanismo de hidrodesulfurización (HDS)

El mecanismo de la reacción de HDS de los dibenzotiofenos ha sido ampliamente estudiado y existe un acuerdo general sobre el mismo en la literatura consultada (Cooper y Knudsen, 2000; Turaga, 2000). Este mecanismo de reacción comprende dos rutas probables, la hidrogenólisis y la hidrogenación. El esquema de ambas rutas se muestra en la siguiente figura:

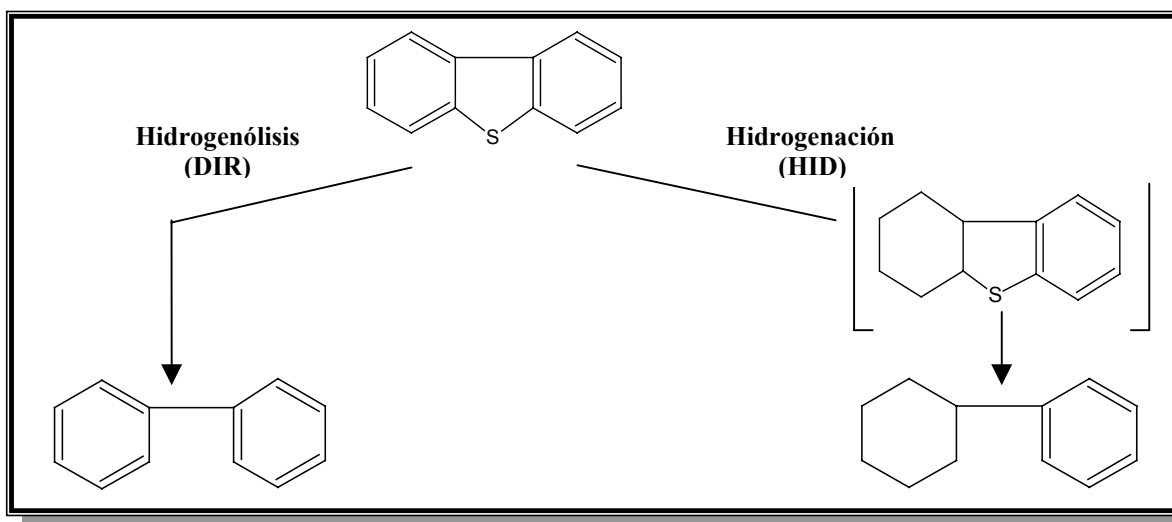


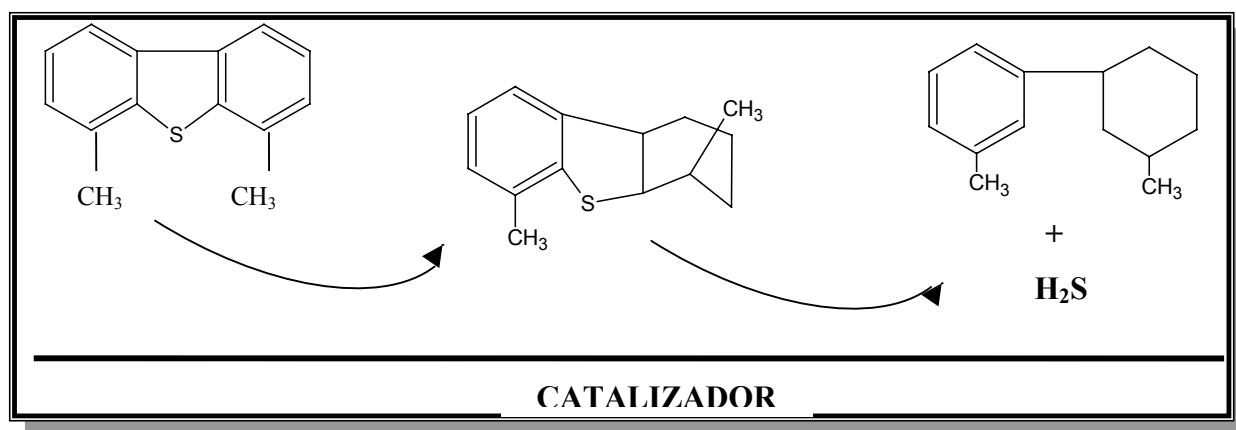
Figura N°6. Mecanismo de reacción general de la reacción de HDS de los dibenzotiofenos (Cooper y Knudsen, 2000)

- **Hidrogenólisis**

La hidrogenólisis, también llamada ruta directa, comprende la extracción directa del átomo de azufre sin hidrogenación del anillo, produciendo mayoritariamente bifenilo. Algunos investigadores han propuesto que los bifenilos también pueden reaccionar con H_2 para dar productos de hidrogenación, tales como los ciclohexilbencenos, pero esta reacción es sumamente lenta. La velocidad de reacción típica de esta segunda hidrogenación, para el caso del DBT, es de dos ordenes de magnitud mas baja que su hidrogenólisis (Girgis y Gates, 1991)

- **Hidrogenación**

Esta ruta de reacción comprende la hidrogenación de un anillo aromático antes de la remoción del átomo de azufre, produciendo en su mayoría ciclohexilbencenos. Esta ruta es la preferida por las moléculas estéricamente impedidas (Zeuthen, 2001), ya que al saturar uno de los dos anillos se permite una mejor interacción entre el átomo de azufre y la superficie catalítica (ver figura N°7). Esto último coincide con lo predicho por el modelo de impedimento estérico.



**Figura N°7. Hidrogenación del compuesto 4,6- DMDBT
(Takatsuka, 1997).**

3.5.2 Identificación de compuestos de nitrógeno

El nitrógeno de las cargas de proceso está presente fundamentalmente en forma de compuestos aromáticos heterocíclicos y no-heterocíclicos. Los últimos comprenden aminas alifáticas y anilinas, pero están presentes en pequeñas cantidades y sufren desnitrógenación mucho más rápido que los compuestos heterocíclicos (Ho, 1998; Girgis y Gates, 1991).

Los compuestos heterocíclicos de nitrógeno usualmente son divididos en dos grupos: (1) aquellos que tienen un anillo piridínico de seis miembros y (2) aquellos que tienen un anillo piridínico de cinco miembros. Estos dos grupos de compuestos nitrogenados heterocíclicos se muestran en la siguiente figura.

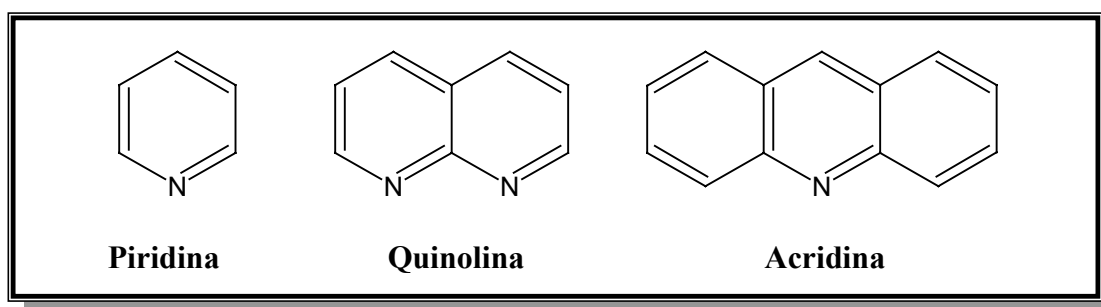


Figura N°8. Compuestos de nitrógeno con anillos piridínicos de seis miembros.

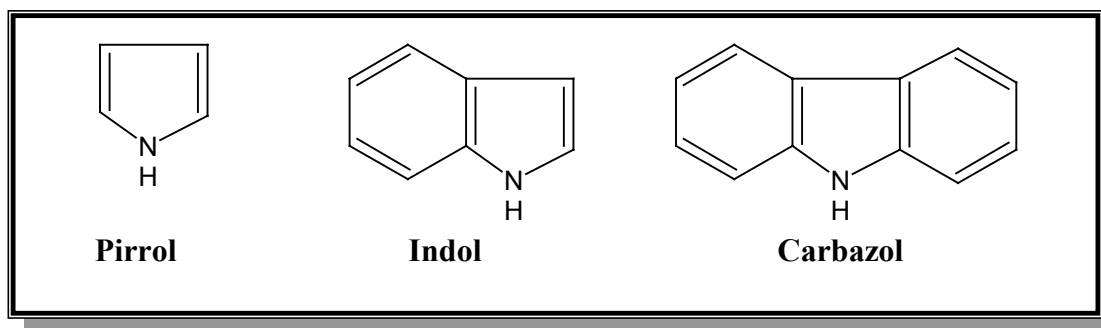
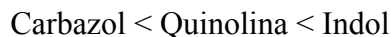


Figura N°9. Compuestos de nitrógeno con anillos piridínicos de cinco miembros.

Reactividad de los compuestos de nitrógeno

Los compuestos heterocíclicos de nitrógeno son los más difíciles de desnitrogenar, especialmente cuando éstos son policíclicos tales como el indol, carbazol y quinolina. A partir de los resultados de Zeuthen, (2001) y Koltai, (2002) se deduce el siguiente orden de reactividad:



Para este trabajo, se eligió como compuesto de nitrógeno representativo del diesel, a la quinolina (ver figura N°7), esta decisión se basa principalmente en que: (1) es un compuesto representativo de un gasóleo atmosférico (AGO) y (2) es uno de los compuestos menos reactivos.

Mecanismo de hidrodesnitrogenación

Se pueden conocer tres tipos de reacciones durante el proceso de HDN (Perot, 1991): (1) Hidrogenación del nitrógeno heterocíclico, (2) Hidrogenación del anillo bencénico y (3) Ruptura del enlace C-N.

Todas estas reacciones no ocurren durante la desnitrogenación de todos los compuestos organonitrogenados, por ejemplo: la reacción (1) seguida de (3) es una vía posible para la HDN de piridina y pirrol, mientras que (2) y (3) en conjunto son una vía probable para el Indol.

Por otro lado, la quinolina (Q) integra las tres rutas en un mecanismo complejo de HDN. La remoción del átomo de nitrógeno de este compuesto requiere la hidrogenación del anillo que contiene al nitrógeno antes que ocurra la hidrogenólisis del enlace C-N. El paso de hidrogenación es necesario para disminuir la energía de los enlaces C-N existentes en esos anillos y facilitar así la ruptura del mismo.

El esquema de reacción del compuesto quinolina fue reportado por varios investigadores, entre ellos: Miller y Hineman (1984); Satterfield y Yang (1984); Ho (1988); Gultekin, (1991) y Perot

(1991). En la figura N°9 se presenta un esquema de reacción simplificado para la HDN de la quinolina.

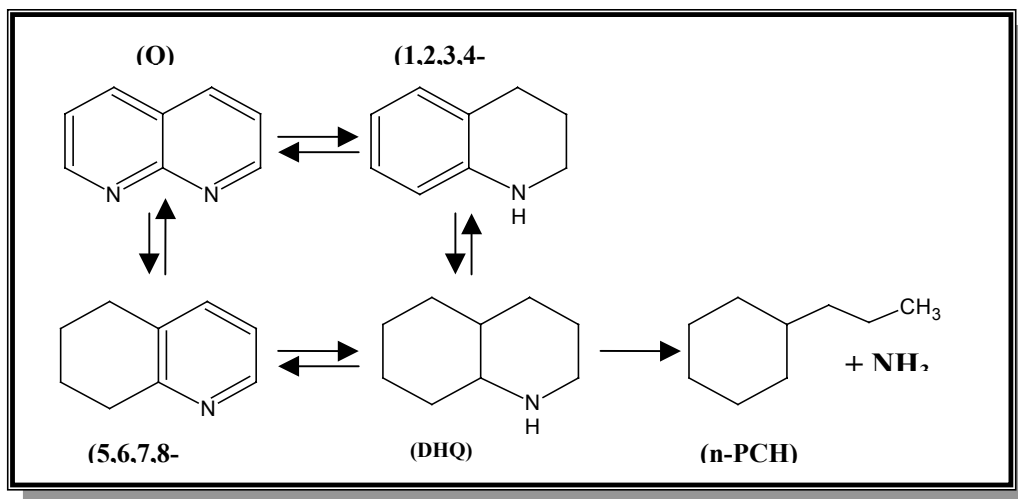


Figura N°10. Mecanismo de reacción de quinolina simplificado.

3.5.3 Identificación y reactividad de los compuestos aromáticos

Los compuestos aromáticos en el combustible diesel pueden dividirse en cuatro categorías: (1) monoaromáticos, (2) diaromáticos, (3) triaromáticos y (4) aromáticos policíclicos con cuatro o más anillos bencénicos que se encuentran fusionados (Ancheyta – Juárez, 1999). Usualmente este último grupo se conoce como aromáticos polinucleares o PNA, por sus siglas en inglés. Los primeros tres grupos son comunes en los AGO, mientras que el último grupo domina en las fracciones más pesadas.

En este trabajo las categorías reactivas de los aromáticos se distribuirán en la siguiente manera: (1) monoaromáticos, (2) diaromáticos y (3) triaromáticos (Chowdhury, 2002; Takatzuka, 1997), ya que la carga diesel modelo para este trabajo es una carga liviana que no contiene aromáticos tan pesados como los policíclicos.

Cada grupo tuvo que ser caracterizado a través de un compuesto en particular a manera de obtener sus propiedades físicas y químicas a partir de la literatura. Además, el simulador requiere

de la introducción de un compuesto representativo así como los parámetros cinéticos del mismo. Así el grupo de triaromáticos tendrá como compuesto representativo al antraceno (A), el grupo de diaromáticos será representado por tetra-hidroantraceno (THA) y el grupo de los monoaromáticos por el octa-hidroantraceno (OHA), cuyas estructuras pueden ser observadas en la figura N°11. Finalmente los compuestos desaromatizados serán representados por el per-hidroantraceno (PHA).

Con base en lo anterior, el modelo para la saturación de aromáticos se puede expresar de la siguiente manera:

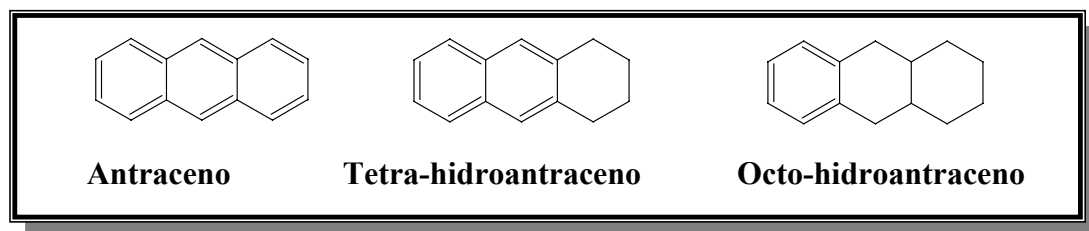


Figura N°11. Compuestos aromáticos característicos.

El antraceno se prefirió como compuesto modelo debido a su importancia termodinámica frente a otros compuestos aromáticos como el naftaleno, por ello se consideró el más representativo de la reacción de saturación de aromáticos. Esto puede ser verificable con los resultados experimentales de Dutta y Schobert (1996) y; Korre y Klein (1996), quienes determinaron que el equilibrio crecía en importancia cuando incrementaba el número de anillos aromáticos.

Mecanismo de hidrodesaromatización (HDA)

La ruta de reacción del antraceno tiene como primeros productos de hidrogenación: dihidroantraceno (DHA) y el tetra-hidroantraceno (THA). La ruta de la reacción del DHA es considerada como “muerta” pues éste es el producto inicial y final de esa ruta. Ni siquiera utilizando catalizadores específicos para hidrogenación e hidrocrackeo se observan mayores productos a partir de DHA (Korre y Klein, 1996; Korre y Klein, 1995). Por tal razón, es que generalmente la ruta escogida para la HDA es la que sigue el THA.

En la figura N°10, se muestran las dos rutas posibles que pueden seguir los compuestos aromáticos.

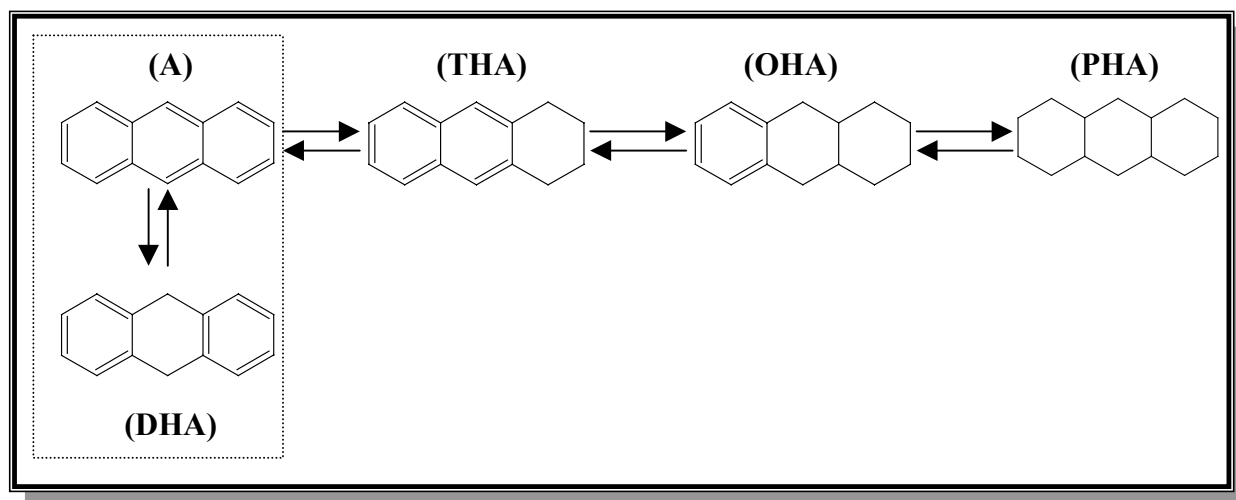


Figura N°12. Ruta de reacción para la hidrogenación del antraceno (Koltai et al., 2002).

3.6 COMBUSTIBLE DIESEL

El diesel es un tipo de combustible que se obtiene de la mezcla de corrientes provenientes de procesos de destilación del crudo, en el rango de destilación entre 250 y 370 °C, al que eventualmente pueden incorporársele corrientes livianas de craqueo, su fin principal es para ser utilizado en motores de encendido por compresión y su requerimiento básico es que su ignición sea espontánea y queme satisfactoriamente, bajo las condiciones existentes en la cámara de combustión (Aquino, 2003).

En cuanto a las especificaciones ambientales del combustible diesel, se tiene que en 1995, la especificación de 500 ppm de azufre fue prácticamente adoptada como un estándar en el mundo entero, pero actualmente las agencias ambientales manejan valores mucho más restrictivos. En los Estados Unidos, la Agencia de Protección Ambiental (EPAQ) propuso que para mediados del 2006, el máximo contenido de azufre en el diesel sería regulado en 15ppm. Sin embargo, esta especificación ya es una regulación vigente para algunos estados debido a la fuerte contaminación de sus metrópolis. Por ejemplo, el transporte público del estado de California comenzó a partir de octubre de 2002 un combustible diesel con menos de 15ppm de azufre (Cooper y Knudsen, 2000), el cual es mejor conocido como “diesel ultra bajo en azufre” ó “ULSD” por sus siglas en inglés. En el 2005, la Comunidad Europea (EU) restringirá el contenido de azufre total hasta un máximo de 50ppm, especificación que también fue propuesta por Japón, a través de la “Petroleum Association of Japon”.

Además de las especificaciones ambientales, el combustible diesel presenta otras propiedades que determinan un buen desempeño del producto (según lo expresan la ASTM y las normas COVENIN) se relacionan con: la curva de destilación, la cual define su composición; la viscosidad, la gravedad específica, el índice de cetano, **el contenido de azufre**, el color, el punto de fluidez, la temperatura de inflamación, la retención de agua y los sedimentos en suspensión, el contenido de cenizas, la corrosión a la lámina de cobre y el carbono conradson (ver Apéndice E).

En definitiva estas propiedades permiten determinar la calidad del diesel, por ejemplo el índice de cetano es la medida de la calidad de ignición y capacidad antidetonante del Diesel y es indicativo del grado de eficiencia de la combustión que este presenta en el motor, de forma tal que se produzca la máxima cantidad de energía aprovechable. Otro parámetro importante es el **contenido de azufre**, su efecto se manifiesta en un desgaste de la máquina, por lo que a menor contenido de este elemento, el combustible es más limpio y menos contaminante.

3.7 PROCESO DHDVTM

La tecnología DHDVTM surge como una solución comercialmente atractiva a través de la cual se hace posible la construcción de nuevas plantas de hidrotratamiento o la adecuación de plantas existentes, capaces de cumplir con los requerimientos, cada vez más estrictos, de contenido de azufre en el diesel. El interés comercial de esta nueva tecnología es evidente, considerando que a partir del año 2006 comenzará a regir una nueva ley ambiental en los Estados Unidos que restringirá el uso del diesel a solamente aquellos cuyo contenido de azufre sea menor a 15 ppm en peso, y además, actualmente existen pocas refinerías a nivel mundial en capacidad de producir el combustible con esta especificación de calidad (González, 2001).

La principal diferencia entre los procesos de hidrotratamiento convencionales con respecto a la tecnología DHDVTM se fundamenta en esquemas de reactores en serie con remoción interetapas de H_2S (Gutiérrez, 2004).

El efecto negativo de la presencia de H_2S no ocurre únicamente en las reacciones de remoción de azufre, sino también en las de hidrogenación de aromáticos, siendo otra limitación de las tecnologías convencionales al no poder alcanzar las especificaciones de cetanaje deseadas en el diesel. El ULSD (*ultra low sulfur diesel*), que es el producto deseado, cumple con ambas especificaciones (Gutiérrez, 2004).

Actualmente no existen plantas operativas de hidrotratamiento con el esquema de la tecnología DHDVTM. Sin embargo, ésta ha sido probada en plantas piloto y los resultados obtenidos respecto al contenido de azufre en el combustible diesel, son considerablemente mejores en comparación con las tecnologías convencionales.

En un esquema general de la tecnología DHDVTM (ver figura N°11) la carga ingresa a la planta como una mezcla de corrientes provenientes de diferentes etapas de separación y conversión de la refinería (destilación atmosférica, FCC y coquificación), siendo mezclada con una porción del hidrógeno reactante antes de realizar la vaporización del diesel en un horno).

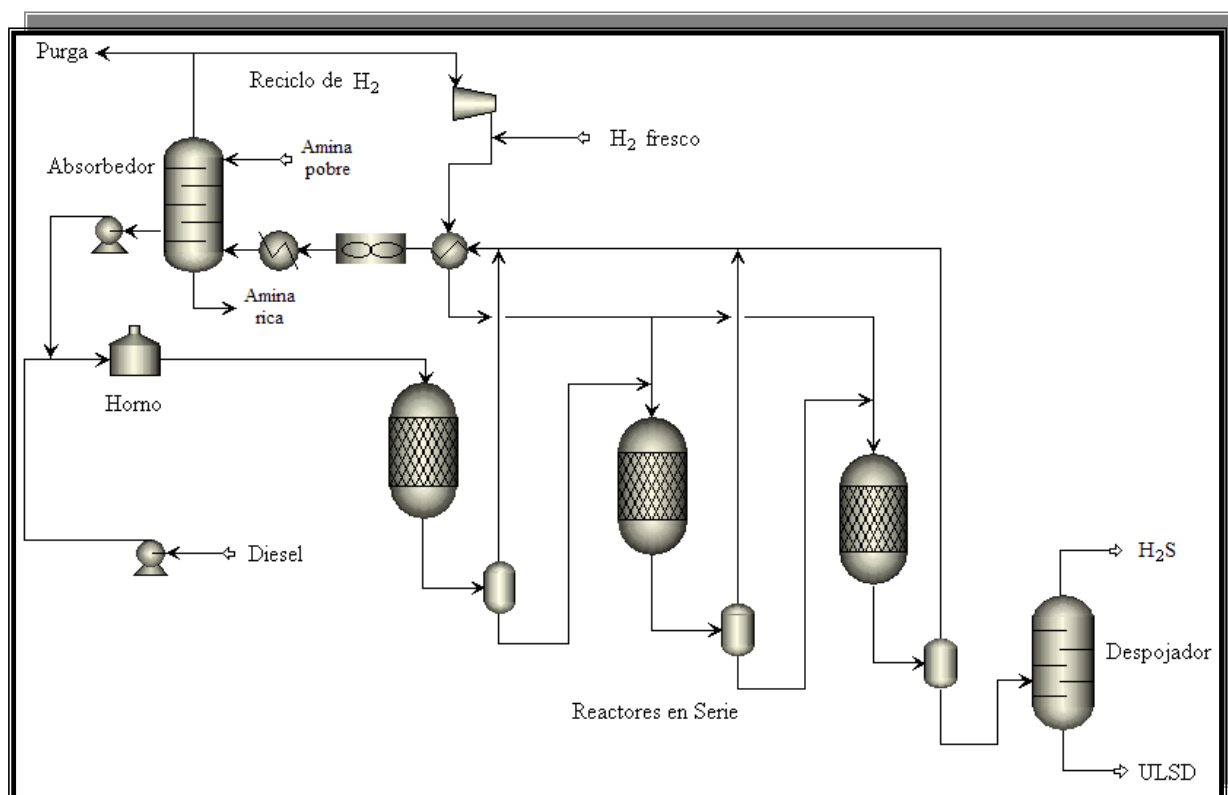


Figura N°13. Esquema general de la tecnología DHDVTM
(Gutiérrez, 2004)

Las corrientes gaseosas obtenidas de las separaciones interetapas de los compuestos livianos son llevadas a una sección de purificación del gas, constituida típicamente por una planta de aminas, en la cual es removido el gas ácido en un sistema absorbedor – despojador por un mecanismo de absorción química. El despojador para la regeneración del solvente se encuentra fuera de los límites de batería de la planta, por lo cual no se muestra en el esquema de la tecnología (Gutiérrez, 2004).

3.8 MODELOS CINÉTICOS

Los modelos cinéticos pueden ser solo una aproximación de los procesos reales, los cuales son a menudo muy complejos y a veces parcialmente comprendidos. Es posible desarrollar varios modelos diferentes para un proceso y tener la posibilidad de mejorar la descripción global del mismo (Aspen, 2001).

El hidrotratamiento consta de reacciones complejas, por lo que requiere de la utilización de modelos cinéticos. Dentro de los modelos cinéticos que gozan de mayor aceptación para el proceso de hidrotratamiento se tienen:

- **Modelo de Ley de Potencia (Power Law).**

La expresión general de la Ley de Potencia es:

$$r = k (T / T_0)^n e^{-(E / R)[1 / T - 1 / T_0]} \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} \quad (2)$$

Si $n=0$, entonces la ley de potencia se reduce a la siguiente expresión:

$$r = k * e^{-E / RT} \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} \quad (3)$$

- **Modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) (Aspen, 2001).**

La expresión general de LHHW es:

$$r = \frac{(\text{factor cinético}) \cdot (\text{fuerza motriz})}{(\text{factor de adsorción})} \quad (4)$$

Donde :

$$\text{Factor cinético} = k(T/T_0)^n e^{-(E/R) [1/T - 1/T_0]} \quad (5)$$

$$\text{Fuerza motriz} = k_1 \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} - k_2 \prod_{j=1}^N C_j^{\beta_j} \quad (6)$$

$$\text{Factor de adsorción} = \left[\sum_{i=1}^M K_i \left(\prod_{j=1}^N C_j^{n_{ij}} \right) \right]^m \quad (7)$$

Si $n=0$, la expresión del factor cinético se reduce y queda de la siguiente manera:

$$\text{Factor cinético} = K^* e^{-E/RT} \quad (8)$$

En la expresión de fuerza motriz y del factor de adsorción, la constante K puede ser dependiente de la temperatura. Esta relación se puede escribir como:

$$\ln(K) = A + \frac{B}{T} + C \times \ln(T) + D \times T \quad (9)$$

El mecanismo de Lagmuir - Hinshelwood establece que todos los compuestos orgánicos presentes compiten para ser adsorbidos sobre los mismos sitios de la superficie catalítica (Levine, 1996). Las expresiones basadas en este mecanismo se recomiendan no sólo para considerar la adsorción de reactivos y productos de reacción, sino también la de venenos o inhibidores (ILCE, 2002; Levine, 1996).

3.9 ALGORITMOS GENÉTICOS

Desde hace años se han utilizado métodos (algoritmos) matemáticos que permiten determinar y/o ajustar parámetros cinéticos. Algunos de esos métodos son presentados a continuación:

- Algoritmo de Levenberg - Marquardt
- Templado Simulado (Simulated Anneling)

- Búsqueda Tabú
- Escalando la Colina (Hill Climbing)
- **Algoritmos Genéticos**

Frente a los algoritmos clásicos de optimización en los últimos años han tomado un mayor protagonismo otros métodos alternativos, como son los algoritmos genéticos (AG), los cuales tienen su fundamento en la biología (Moya, 2003).

Las características y estructuras de los seres vivos se encuentran codificadas dentro de sus cromosomas, los cuales sufren un proceso de evolución natural a lo largo del tiempo para adaptarse y sobrevivir en el medio ambiente que les rodea. En la década de los 70 John Holland intrigado por las características de la evolución natural implementó un algoritmo matemático que contenía los mecanismos fundamentales de la selección natural y lo utilizó para resolver problemas de búsqueda y optimización que eran difíciles de abordar con las técnicas convencionales. Esta nueva familia de algoritmos basados en las características de la evolución natural recibió el nombre de algoritmos genéticos (Moya, 2003).

Esta demostrado, tanto empírica como teóricamente que los AG proporcionan una búsqueda fiable de soluciones a problemas de optimización en espacios complejos. Aunque intervienen reglas probabilísticas, los AG, no representan una búsqueda ciega por el espacio de soluciones de un problema. La idea es que la información que se va acumulando en el espacio de búsqueda, completamente desconocido al principio, pueda orientar la búsqueda posterior hacia sub-espacios con esperanza de mejora. Es importante destacar, que la utilización de AG no asegura el encontrar el óptimo global de un problema, pero pueden proporcionar soluciones bastante próximas al mismo, ya que se caracterizan por su capacidad para eludir mínimos locales (Dassori, 1998).

Las principales diferencias de los AG con respecto a los métodos tradicionales de búsqueda y optimización (basados en el cálculo infinitesimal, de enumeración y aleatorios) son:

- Los AG trabajan con una codificación de un conjunto de parámetros no con los parámetros directamente.
- Los AG no se limitan a buscar en las cercanías de un punto, sino que utilizan una población de puntos.
- Los AG utilizan únicamente la información que les proporciona la función objetivo, no requieren ni de derivadas ni de ninguna otra información.
- Los AG utilizan reglas de transición probabilísticas para guiar su búsqueda, no reglas determinísticas.

A continuación se presentan otras de las ventajas por las cuales los **Algoritmos Genéticos** se han popularizado en los últimos años para la solución de problemas de optimización.

1. Son robustos en el sentido que son aplicables a una gran variedad de problemas con una pequeña o sin modificación de la técnica.
2. Pueden manejar todos los espacios de la búsqueda, incluyendo los espacios “no suaves”, discretos continuos y discontinuos aún pertenecientes a espacios no convexos.
3. Pueden manejar funciones multi-objetivos sin necesidad de definir una función objetivo compuesta.
4. Pueden identificar múltiples soluciones óptimas en un amplio espacio de búsqueda.
5. Pueden usarse para la optimización en programación dinámica.

Dado un problema de optimización, expresado en la forma de una función de evaluación o coste a maximizar que solamente puede tomar valores positivos, los AG trabajan con una población de soluciones de tamaño fijo, que son codificadas de alguna forma determinada.

El algoritmo genético permite obtener soluciones a un problema que no tiene ningún método de resolución descrito de forma precisa, o cuya solución exacta, si es conocida, es demasiado complicada para ser calculada en un tiempo aceptable. Es el caso particular de cuando se encuentran restricciones múltiples y complejas e incluso contradictorias que deben ser

satisfechas simultáneamente como por ejemplo para formar equipos de trabajo, planificar rondas de entregas, implantar puntos de venta de manera óptima, construir modelos estadísticos.

La idea fundamental detrás de un algoritmo genético se basa en una población de individuos que tiene n números de cromosomas, los cuales son seleccionados por un proceso aleatorio en el cual cada individuo es evaluado de acuerdo a la función objetivo a ser optimizada. Dicha población va cambiando de generación en generación, de tal manera que la función objetivo planteada se vaya minimizando, para obtener a la final el individuo más apto.

3.10 LA SIMULACIÓN DE PROCESOS

Hasta hace poco, la simulación era el pináculo de la integración del conocimiento de procesos. Asimismo, la especialización dominaba todos los campos de la ingeniería. La complejidad de la tecnología hacía que se perdiera el entendimiento intuitivo. Sin embargo, hoy pasa algo muy curioso; justo cuando se decía que ya no quedaban todólogos, las herramientas que supuestamente “pensarían por todos” obligan a pensar más que nunca. Y a pensar ya no solamente en la tradicional área de experiencia, los procesos químicos. Cada día que pasa, dos tecnologías más convergen en alguna aplicación, y los resultados en términos de practicidad, versatilidad y apertura de posibilidades son tremendos. El hilo conductor de estas innovaciones son las tecnologías informáticas, con sus subdivisiones de tecnología de información y ciencias computacionales básicas.

Por supuesto, la simulación es todavía el corazón de la ingeniería de procesos asistida por computadora, en el mismo sentido que el reactor lo es para una planta química. A su vez, el conocimiento sobre el comportamiento de la materia es el corazón de los simuladores. Formas especialmente comunes de proveer la información sobre la naturaleza, particularmente de fluidos, son los modelos de propiedades de transporte (densidad, viscosidad, conductividad térmica) y de termodinámica (equilibrio entre fases, entalpías). Así encontramos que un simulador de procesos típicamente usa 80% de su tiempo de CPU en calcular esos valores.

Los simuladores encuentran su aplicación más vieja y frecuente en las industrias que manejan sustancias simples, y por ende más estudiadas. Si bien el petróleo es una mezcla compleja, sus componentes tienen una historia larga y su estudio es muy amplio. En el otro extremo está el manejo de sólidos, cuyo estudio fue por mucho tiempo relegado al empirismo, aunque ahora se ha integrado también a estos programas. Industrias como la alimentaria apenas hoy hacen uso de estos paquetes. Los problemas para aplicar ampliamente los simuladores tienen mucho que ver con la falta de modelos para predecir las propiedades físicas de la materia, y por eso muchas compañías tienen laboratorios de investigación propios que se dedican a establecerlas.

Tener bases de datos confiables de propiedades físicas no es todo, por supuesto. Se deben tener modelos confiables de las operaciones unitarias con las que se procesarán esas sustancias. Esos modelos pueden permanecer independientes, como equipo individual, y conectarse con el resto de la planta; en este caso tendríamos un simulador modular secuencial. En este primer método, el más apegado a la “ingeniería en papel y lápiz”, cada modelo contiene métodos específicos de solución y convergencia; se intenta, asimismo, que sea casi siempre posible para un módulo dar una respuesta para un conjunto de datos de entrada, siendo esas respuestas las entradas del siguiente módulo – equipo. Lo contrario es un simulador por ecuaciones simultáneas, en el que cada modelo de operación unitaria aporta una cierta cantidad de ecuaciones [diferenciales] y condiciones para su posterior resolución por métodos muy generales y robustos. Este segundo método tiene ventajas sobre el primero pues es más apto para la modelación dinámica, la optimización a gran escala y el diseño desde cero, si bien la experiencia acumulada en su aplicación es más limitada y se aumentan las demandas sobre los modelos de propiedades físicas.

En cualquier tipo de simulador o conjunto conectado de simuladores, es imperativo que las propiedades físicas disponibles para todos los modelos sean idénticas. De lo contrario tendremos inestabilidad numérica. Así, el primer aspecto de la estandarización tiene que ver con las propiedades. Es importante que las compañías consideren hacer estándares las bases de datos, siguiendo los pasos de Aspen Technologies.

Uno de los simuladores más modernos es el Aspen Plus® 11.1, el cual permite la realización de balances rigurosos de masa y energía para una amplia gama de procesos químicos y petroquímicos. De estos balances se obtienen los datos básicos para el dimensionamiento de líneas, instrumentos y equipos. El simulador aspen presenta una amplia gama de opciones, las cuales se pueden observar a grandes rasgos en la siguiente figura.

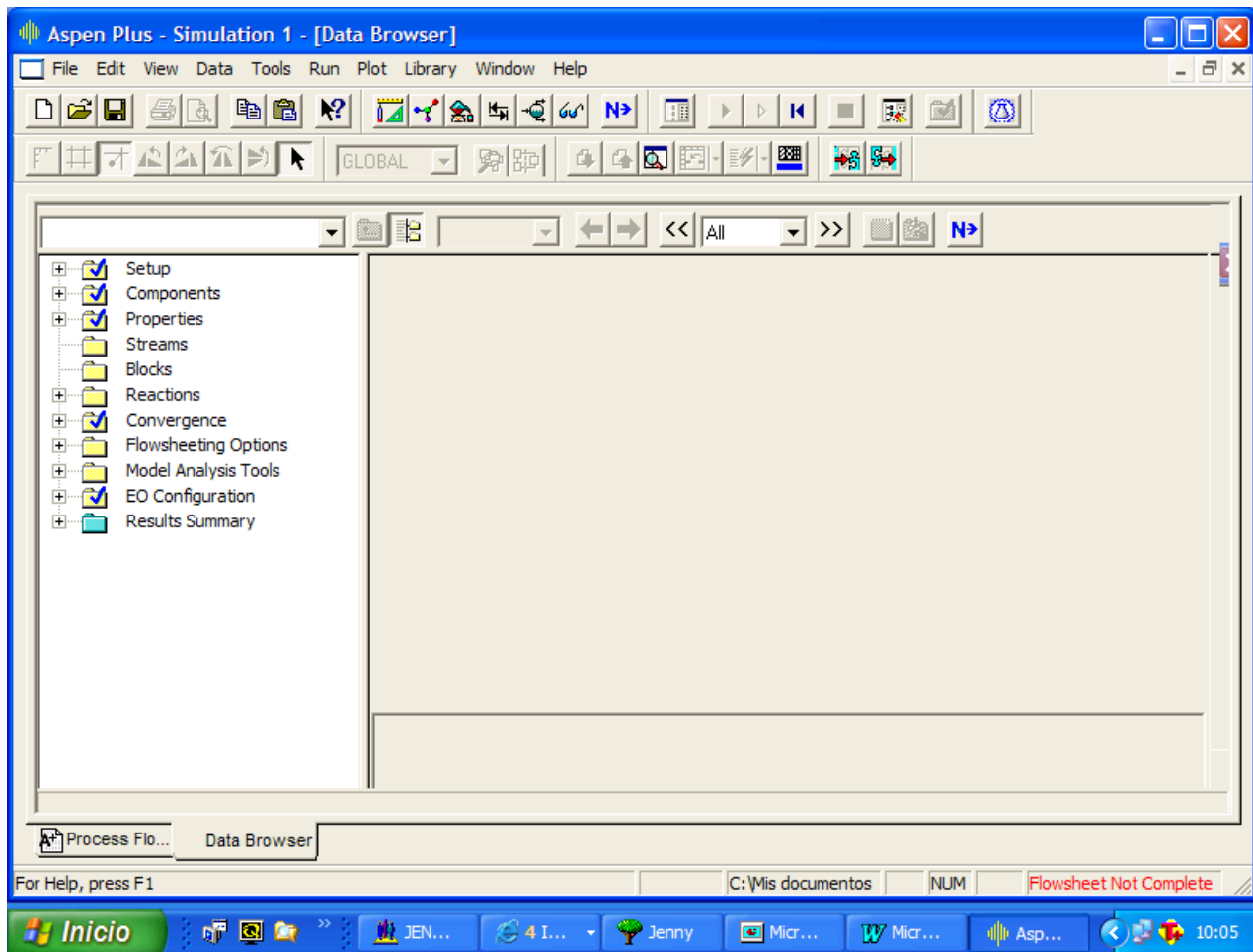


Figura N°14. Ventana principal del simulador Aspen Plus® 11.1.

Este simulador dispone de los siguientes módulos:

- Base de datos de propiedades de un gran número de elementos puros, así como métodos para estimar las propiedades de las mezclas.
- Dibujo de diagramas de procesos (PFD).
- Cálculo de columnas de destilación, cálculo térmico de intercambiadores de calor y pérdidas de carga, etc.
- Cálculos para diferentes tipos de reactores.
- Amplia galería de equipos para la realización de los diagramas de flujo.
- Amplia base de modelos termodinámicos y cinéticos.

Además el simulador aspen se utiliza en el diseño de nuevos procesos, optimización de procesos existentes, evaluación del efecto de cambios en las condiciones de operación, ajuste de parámetros cinéticos, determinación de condiciones en las diferentes corrientes y equipos de un proceso determinado, entre otros.

De esta manera, Aspen Plus[®] 11.1 conforma una de las mejores alternativas como paquete de simulación, permitiendo una alta confiabilidad en los resultados arrojados por su amplia galería de funciones y opciones y presentando una amplia conexión y familiarización con el usuario al que lo comienza a conocer.

4. METODOLOGÍA

4. METODOLOGÍA

A continuación se presenta la metodología de trabajo que se utilizó para conseguir los objetivos planteados en este Trabajo Especial de Grado.

4.1 Familiarización con el paquete comercial de simulación Aspen Plus® 11.1.

En la mayoría de los estudios donde se trata de obtener parámetros cinéticos relacionados con un proceso químico determinado, es necesario la utilización de un paquete de simulación. En este caso en particular, donde se buscaba determinar los parámetros cinéticos involucrados en el proceso de hidrot ratamiento de diesel, se utilizó el paquete de simulación Aspen Plus® 11.1, por ser uno de los que mejor simulan los procesos basados en reacciones químicas.

Para lograr una completa familiarización con este simulador, fue necesaria una etapa de entrenamiento. En la primera fase de este entrenamiento se llevó a cabo la lectura de algunas de las secciones del manual del simulador donde se pudo conocer las funciones que integran el menú del simulador, dentro de las cuales están:

- Diagrama de flujo: en esta sección y como su nombre lo indica se realiza el diagrama de flujo del proceso, que generalmente es lo que primero se define en una simulación. Allí quedan determinados el número de corrientes y el número y tipo de equipos presentes en el proceso, los cuales serán definidos en secciones posteriores.
- Sección de componentes: en esta sección se definen los compuestos característicos que se encuentran presentes en la corriente de entrada al proceso, también se pueden definir grupos de compuestos particulares como: los pseudocompuestos, los compuestos que cumplen la Ley de Henry, los que cumplen con UNIFAC, los polímeros, entre otros.

- Sección de propiedades: en esta sección se pueden definir las propiedades que se quieren reportar para los diferentes compuestos que intervienen en las reacciones, tales como: densidad, gravedad API, peso molecular, viscosidad, presión parcial de hidrógeno, entre otras, además en esta sección también se definen la estructura molecular de los compuestos, el método numérico a utilizar, el método termodinámico, entre otros.
- Sección de reacciones: esta es una de las secciones más amplias del simulador, ya que en ella se encuentra la parte fundamental del proceso que son las reacciones químicas. En esta sección no sólo se introducen las reacciones químicas, sino que además se define la cinética que estas presentan, las condiciones de operación a la cual se llevan a cabo, el modelo cinético y el mecanismo de reacción con el cual se va a simular, los valores de los parámetros cinéticos, etc.
- Sección de equipos: cada bloque o equipo que se presente en el diagrama de flujo del proceso, debe ser definido en esta sección, en donde se colocan datos de condiciones de operación, dimensiones, compuestos, entre otras; entendiendo que para cada equipo existen exigencias diferentes.
- Sección de corrientes: en esta sección se introducen los compuestos que están presentes en cada una de las corrientes definidas en el diagrama de flujo, con su respectiva concentración y las condiciones de operación como temperatura, presión y flujo másico.
- Hojas de cálculo: ésta es una de las secciones más importantes que presenta el simulador Aspen Plus® 11.1. Estas hojas de cálculo son un enlace que tiene el simulador con una hoja de Excel, en dicha hoja se pueden extraer valores que Aspen calcula e igualmente se pueden exportar valores de alguna variable desde Excel a Aspen. Este enlace permite definir una variable como función error, basada en los valores que se importan desde Aspen Plus® y los valores experimentales que se tengan, de tal manera que se pueda conocer qué tan buenos están siendo los resultados arrojados por el simulador.

Luego de la lectura del manual con lo que se logró conocer las funciones de las secciones más importantes del simulador, siguió la segunda fase de este entrenamiento en donde se revisaron algunas simulaciones realizadas anteriormente, referidas a plantas de hidrotratamiento que funcionan en las diferentes refinerías de PDVSA. Estas revisiones tuvieron la finalidad de conocer de manera práctica como es el simulador Aspen Plus® 11.1, en relación con la representación del diagrama de flujo del proceso, cómo está definida la carga, los compuestos, las corrientes con sus condiciones de presión, temperatura, composición y flujo, así como las especificaciones de los equipos.

4.2 Selección del modelo cinético.

De acuerdo al mecanismo de reacción y a los principios de adsorción que siguen cada una de las reacciones, se definió el modelo cinético. De esta manera quedó determinado lo siguiente:

- Las reacciones de HDS fueron simuladas con el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), por incluir este modelo los efectos de la adsorción en la velocidad de reacción, además este modelo simula adecuadamente el mecanismo de hidrogenación de los compuestos sulfurados ya que incluye mayor número de parámetros cinéticos que permiten arrojar buenos resultados (ver ecuaciones 4,5,6,7,8 y 9).
- Las reacciones de HDN y HDA fueron simuladas mediante el modelo cinético Ley de Potencia (Power Law), el cual a pesar de que no toma en cuenta los efectos de la adsorción directamente, simula de manera precisa la cinética de estas reacciones (ver ecuaciones 2 y 3).

4.3 Montaje de la simulación de la planta banco de hidrotratamiento de diesel.

Los pasos que se siguieron para el montaje de la simulación de la planta banco de hidrotratamiento de diesel se resumen de la siguiente manera:

- **Elaboración del diagrama de flujo del proceso.**

En este paso se construyó el diagrama de flujo de la planta banco de hidrotratamiento ubicada en el Laboratorio de Hidrotratamiento (ULSD) perteneciente al Departamento de Refinación y Comercio de la Gerencia de Refinación y Petroquímica de PDVSA – Intevep, en donde se realizaron 13 pruebas para distintas condiciones de operación (ver Apéndice A), con una carga proveniente de una refinería de PDVSA, por lo cual se introdujeron en el simulador los 13 diagramas de flujo, los cuales representaron cada corrida en particular con sus condiciones particulares.

Los equipos utilizados para elaborar el diagrama de flujo fueron seleccionados de la librería de equipos que presenta Aspen, en este particular es importante destacar que para el caso del reactor que es el equipo principal del diagrama de flujo, se hicieron varias suposiciones que provienen de la revisión bibliográfica realizada, las cuales son nombradas a continuación:

1. Reactor de lecho fijo
2. Esquema co - corriente y flujo descendente
3. Flujo modelado como flujo pistón
4. El reactor opera en estado estacionario, isotérmico e isobárico.
5. El efecto de la resistencia a la transferencia de masa gas-líquido, líquido-sólido e intrapartícula es despreciable.

- **Generación de la carga.**

Una fracción diesel puede presentar miles de compuestos dentro de su composición, por lo que para un estudio cinético como el que se hizo en este trabajo fue esencial el uso de pseudocomponentes que caracterizarán la carga en su totalidad, ya que no sólo es importante saber qué tipo de compuestos presentaba la carga sino también en que proporción se encontraban.

El proceso para caracterizar la carga consiste básicamente en utilizar su curva de destilación y gravedad API para generar los pseudocomponentes, transformando la curva de destilación en una distribución por peso molecular de estos. Los pseudocomponentes luego se redistribuyen a lo largo de cada uno de los compuestos característicos, anteriormente definidos, que están presentes en el diesel, como los sulfurados, los nitrogenados, los aromáticos, las olefinas y las parafinas.

La carga estudiada en este trabajo fue un gasóleo atmosférico proveniente de una refinería de PDVSA; la curva de destilación, la distribución de dicha carga y la distribución de los pseudocomponentes se pueden observar en los apéndices A, B y C.

- **Introducción de las reacciones químicas.**

Una vez definidos los compuestos característicos que reaccionarían con el hidrógeno, se pasó a definir en el simulador el grupo de reacciones químicas en estudio (HDS, HDN y HDA), verificando su consistencia estequiométrica. Así pues, se introdujo la expresión cinética de cada uno de los compuestos sulfurados, nitrogenados y aromáticos.

- **Introducción del modelo cinético y termodinámico para cada reacción.**

Ya definidas las reacciones, se introduce para cada una de ellas el modelo cinético a utilizar, el cual ya se definió en secciones anteriores. Esto consistió simplemente en seleccionar de la librería de Aspen Plus® el modelo cinético a utilizar para cada reacción, al igual que el modelo termodinámico, que en este caso se utilizó el recomendado por Aspen Plus®.

Luego de introducir los respectivos modelos, se definieron los parámetros cinéticos correspondientes a cada una de las reacciones, tomando como valores iniciales los utilizados en simulaciones anteriores de hidrotratamiento.

- **Caracterización de cada uno de los equipos.**

En esta sección, se definieron las condiciones de operación de los equipos que se encuentran presentes en el diagrama de flujo de la planta, con algunos valores de diseño de dichos equipos como diámetros, altura, entre otros. Es importante señalar que las condiciones requeridas para cada equipo fueron diferentes.

- **Elaboración de las hojas de cálculo para el reporte de los resultados del simulador.**

Para cada grupo de reacción se elaboró una hoja de cálculo vinculada a la simulación, que permitió definir una función objetivo con la cual se determinó la exactitud del ajuste cinético que se estaba realizando en cada caso. Las hojas se elaboraron exportando valores de Aspen a Excel, a fin de comparar dichos valores con los datos experimentales. Lo más ventajoso fue que para cada corrida del simulador las hojas de cálculo se actualizaban automáticamente, permitiendo obtener el error generado por el ajuste de los parámetros cinéticos en cada una de ellas y para cada uno de los grupos de reacciones estudiados.

Finalmente es importante mencionar que la exactitud con que se desarrolle cada una de las partes que comprende el montaje de la simulación, tendrá mucho que ver con los resultados que posteriormente se obtendrán y con la rapidez para conseguir los mismos.

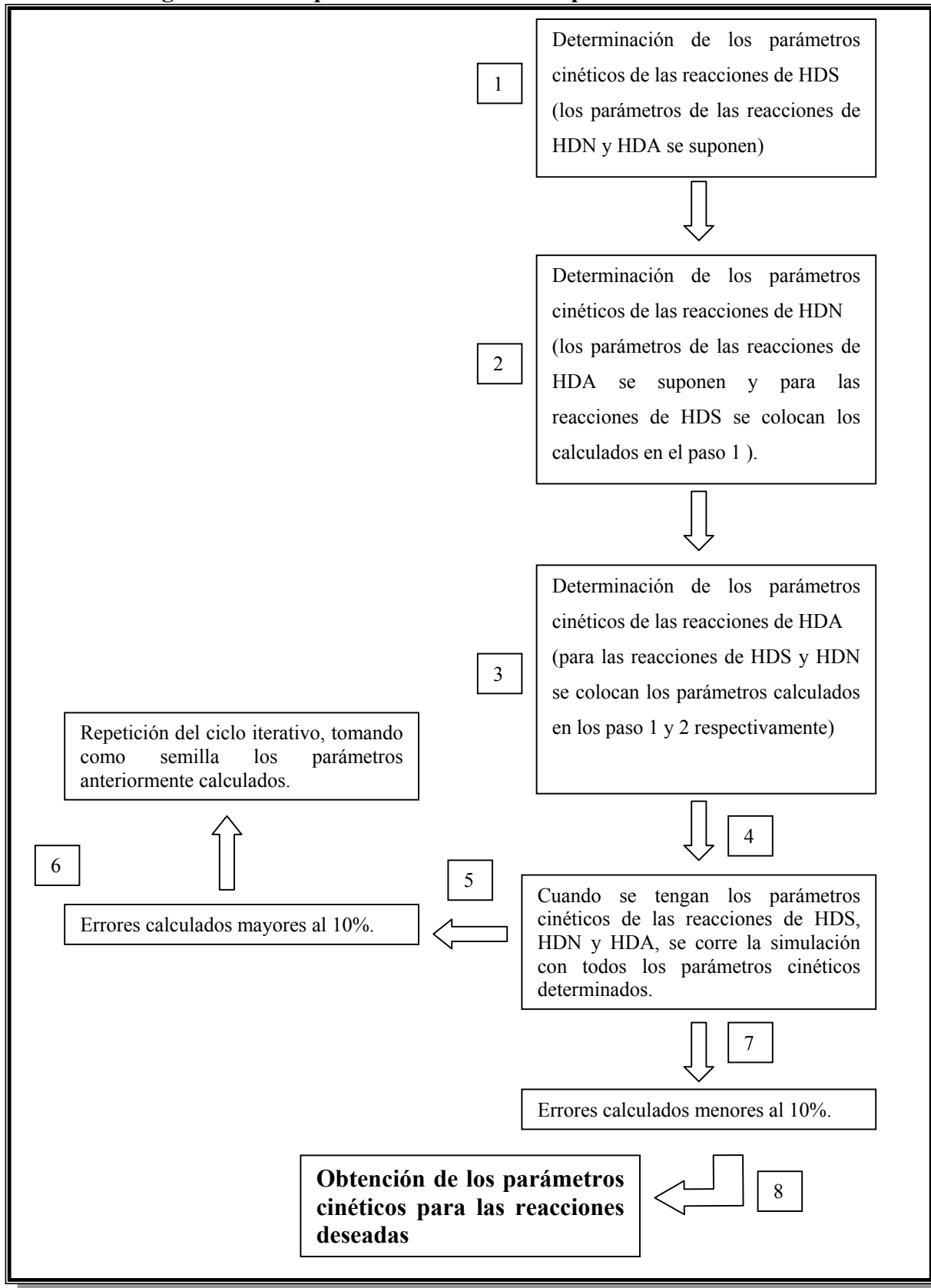
4.4 Análisis del algoritmo genético y rearreglo del mismo.

Como se mencionó en el Marco Teórico, el algoritmo genético es uno de los métodos más exactos para el ajuste cinético de un sistema, por tal razón este método fue utilizado para encontrar los parámetros cinéticos de las reacciones de HDS, HDN y HDA. Tomando en cuenta la importancia que tuvo el uso de este método fue necesario hacer un análisis exhaustivo acerca de su funcionamiento, el cual consistió en revisar tanto la literatura para entender el principio matemático de este método, como el programa en sí para poder manipularlo adecuadamente.

De esta manera el programa del algoritmo genético realizado en Excel, no sólo sirvió para ajustar los factores pre - exponenciales de Arrhenius de cada reacción, como estaba definido al principio, sino también para la búsqueda de otros parámetros cinéticos como la energía de activación de las reacciones de HDA.

4.5 Resolución del ciclo iterativo de la simulación para la obtención de los parámetros cinéticos.

El ajuste de los parámetros cinéticos de las reacciones de HDS, HDN y HDA, comenzó con la determinación por separado de los parámetros cinéticos para cada grupo de reacción. Es decir, primero se ajustaron los parámetros de la reacciones de HDS, comenzando por la energía de activación, luego el orden de reacción parcial de hidrógeno y por último los factores pre – exponenciales de cada reacción; luego se ajustaron los parámetros de la reacción de HDN y por último los de HDA. Pero, estos ajustes no se realizaron de manera independiente, sino que se ideó un método iterativo con el cual a medida que se iban a ajustando los parámetros cinéticos de cada grupo de reacción, estos se incorporaban a la siguiente simulación para determinar los parámetros cinéticos del siguiente grupo de reacción. En la siguiente figura se muestra de manera más representativa el ciclo iterativo que se siguió para la obtención de los parámetros cinéticos.

Figura N°15. Esquema del ciclo iterativo para la simulación.

Cada uno de los pasos del ciclo que se muestra en la figura N°15, puede ser explicado de la siguiente manera:

Paso 1: se determinaron los parámetros cinéticos correspondientes a las 5 reacciones de hidrodesulfurización. Para cada una de estas reacciones se hallaron valores iniciales de los factores pre – exponenciales de Arrhenius, con una energía de activación y un orden de reacción supuesto, estos factores se hallaron mediante el uso del algoritmo genético, con el cual se hicieron múltiples corridas para minimizar el error generado. Luego se probaron diferentes energías de activación, para las cuales también se hizo uso del algoritmo genético, con el fin de optimizar los resultados de los factores pre–exponenciales que habían sido obtenidos con la energía de activación inicial. El valor de la energía de activación resultante estuvo determinado por el menor porcentaje de error. Con la energía de activación y los factores pre – exponenciales obtenidos, se probaron diferentes ordenes de reacción para el hidrógeno e igualmente el resultado obtenido fue el que arrojó menor porcentaje de error.

Paso 2: luego de haber ajustado los parámetros cinéticos para las reacciones de HDS, se ajustaron los parámetros para la reacción de HDN. En este sentido, fue utilizado el mismo método que se explico en el paso 1, solo que en este caso existe una sola reacción, que es la que lleva a cabo la quinolina con el hidrógeno, por tal razón es que el ajuste del algoritmo genético para este grupo de reacción fue más rápido y exacto que para el caso de las reacciones de HDS, en donde se llevan a cabo 5 reacciones.

Paso 3: en esta etapa se ajustaron los parámetros cinéticos de las reacciones directas e inversas de los triaromáticos, diaromáticos y monoaromáticos, asumiendo a cada uno de estos grupos como una serie homóloga, para las cuales se encontraban valores de los parámetros cinéticos en común, suponiendo, que los compuestos que engloban cada uno de estos grupos, presentan comportamientos cinéticos muy parecidos. Es decir, para la reacción directa de los triaromáticos se encontró una energía de activación, un orden de reacción de hidrógeno y un factor pre – exponencial, así también para los diaromáticos y monoaromáticos y de igual forma para las reacciones inversas. A diferencia de los ajustes realizados para las reacciones de HDS y HDN, en

este ajuste de las reacciones de HDA, las energías de activación se probaron por grupos, es decir simultáneamente se variaban las energías tanto para los triaromáticos, diaromáticos y monoaromáticos, constituyendo así los grupos de energía de activación probados, los cuales tenían asociado un porcentaje de error. Luego, prosiguió el ajuste del orden de reacción del hidrógeno, en donde se probaron diferentes ordenes de reacción, escogiendo el que arrojava menor error.

Es importante resaltar que para el ajuste de los factores pre – exponenciales, de estas reacciones se hizo uso del algoritmo genético, obteniendo resultados en un mayor tiempo de respuesta que para las demás reacciones, por lo complejo de las reacciones de hidrodesaromatización.

Pasos 4, 5 y 6: Al haber ajustado los parámetros cinéticos de las reacciones de HDS, HDN y HDA, se corre la simulación con todos los parámetros cinéticos obtenidos y se determina el porcentaje de error global arrojado por la simulación. Si el porcentaje de error es mayor de 10%, quiere decir que los parámetros obtenidos no se ajustan a la realidad y por lo tanto, se debe comenzar de nuevo el ajuste en el paso 1, considerando como semilla los parámetros obtenidos en los pasos previos (1, 2 y 3)

Pasos 7 y 8: Por el contrario si el porcentaje de error es menor que 10%, quiere decir que los parámetros obtenidos son los correctos, y que se ajustan adecuadamente a los valores reales que se tienen.

4.6 Generación de datos a través del simulador con el modelo cinético optimizado.

Luego de obtenidos los parámetros cinéticos para las reacciones de hidrodesulfurización, hidrodesnitrogenación e hidrodesaromatización, se generó data experimental para distintos valores de temperatura, presión y velocidad espacial, con el fin de observar la variación de la cantidad de azufre, nitrógeno y aromáticos en el producto con respecto a las variables de operación antes mencionadas.

La data experimental fue generada a través del simulador Aspen Plus 11.1[®], primero se introducía la nueva condición de temperatura, presión o velocidad espacial, manteniendo las demás variables constantes, luego se corría el simulador y al finalizar se copiaban en una hoja de Excel los resultados arrojados en relación a la cantidad de azufre, nitrógeno y aromáticos en el producto. Por último, estos valores fueron graficados con el fin de observar que la tendencia que presentaban las variables de operación correspondía con la esperada teóricamente, de esta manera se estaba reafirmando que utilizando el modelo cinético obtenido para las reacciones de HDS, HDN y HDA se estaban obteniendo datos experimentales con un alto grado de aceptabilidad.

5. Resultados y Discusión de Resultados

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación serán mostrados los resultados obtenidos mediante la metodología planteada, los cuales permitieron cumplir con los objetivos propuestos en este Trabajo Especial de Grado.

5.1 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS INVOLUCRADOS EN LAS REACCIONES DE HIDRODESULFURIZACIÓN (HDS), HIDRODESINITROGENACIÓN (HDN) E HIDRODESAROMATIZACIÓN (HDA)

En esta sección serán reportados los parámetros de cada una de las expresiones de velocidad de reacción que conforman el modelo cinético de las reacciones de HDS, HDN y HDA, entre los cuales se tienen la energía de activación, el orden de reacción del hidrógeno, los factores pre-exponenciales de Arrhenius y el factor de adsorción para las reacciones de HDS.

Es importante destacar que para la obtención de los parámetros cinéticos antes mencionados se hizo uso del algoritmo genético, que como se menciona en el Marco Teórico, permite el ajuste cinético minimizando el tiempo de búsqueda de una solución, minimizando la función error entre los valores experimentales y los valores que arroja el simulador (ver Apéndice C). El simulador Aspen Plus® se encargó de preservar el cierre de los balances de materia y de energía presentes en el reactor. Los balances incluyen las ecuaciones cinéticas con sus respectivos parámetros cinéticos, los cuales a su vez serán objeto de manipulación por parte del algoritmo genético.

A continuación se presentan los valores de estos parámetros cinéticos para cada grupo de reacción.

♦ Energía de Activación (E_a)

Para cada una de las reacciones de HDS, HDN y HDA, se obtuvo la energía de activación tanto de la reacción directa como (en algunos casos) de la reacción inversa. En total se obtuvieron 8 energías de activación, a saber la de la reacción directa de los compuestos sulfurados, nitrogenados y aromáticos que incluyen los triaromáticos, diaromáticos y monoaromáticos y la

de la reacción inversa de triaromáticos, diaromáticos y monoaromáticos, debido a que fueron las reacciones de HDA, las únicas que se desarrollaron como reacciones reversibles. Estas energías de activación son reportadas en la siguiente tabla.

Tabla N°2. Energías de activación para cada uno de los grupos de reacciones especificados.

Grupo de Reacción		Energía de activación, Ea (Kcal/mol)
HDS		26,95
HDN		21,98
HDA (Reacción Directa)	Triaromáticos	13,59
	Diaromáticos	13,59
	Monoaromáticos	20,59
HDA (Reacción Inversa)	Triaromáticos	40,45
	Diaromáticos	44,45
	Monoaromáticos	50,45

Haciendo un análisis exhaustivo de las energías de activación reportadas en la tabla N°2, se hace necesario discutir los resultados para cada uno de los grupos de reacción. Es importante destacar que el principio de las series homólogas se aplicó en las reacciones de HDS y HDA para la selección de la energía de activación óptima (para la reacción de HDN no se aplicó por tratarse de un sólo compuesto). Asumiendo este principio se definió una misma energía de activación para cada grupo de reacción, es decir para los compuestos sulfurados, para la reacción directa de los triaromáticos, diaromáticos y monoaromáticos y también para la reacción inversa de cada grupo de los aromáticos, obteniéndose de esta manera los resultados que se reportan en la tabla N°2.

✓ Energía de Activación para las Reacciones de Hidrodesulfurización (HDS)

Las energías de activación probadas en las simulaciones realizadas para el estudio de las reacciones de HDS, estuvieron entre 15 Kcal/mol y 35 Kcal/mol, que es el rango que diferentes investigadores, como Farag y Kabe, han reportado en sus trabajos cuando utilizan cargas Diesel.

En total se probaron 7 energías de activación para las expresiones de velocidad de las reacciones de HDS (ver ecuación N°2), de las cuales fue escogida la energía de activación que arrojó menor error (ver figura N16).

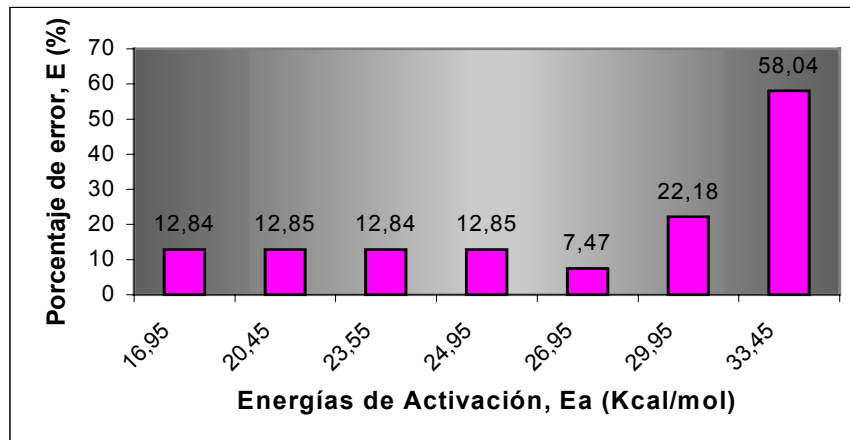


Figura N°16. Porcentaje de error arrojado por cada una de las Energías de Activación probadas para las reacciones de HDS.

En la figura N°16 se muestran los porcentajes de error arrojados por cada una de la energías de activación probadas, en donde se puede observar que la energía optima, por producir la menor desviación de los valores experimentales de %HDS con respecto a los que reporta el simulador, es de 26.95 Kcal/mol con un porcentaje de error de 7,47%. Además de que esta energía presenta el menor error, también se encuentra dentro del intervalo que se mencionó anteriormente para las reacciones de HDS.

Es importante resaltar que para los diferentes rangos de presiones, temperaturas y velocidad espacial estudiados, no es conveniente el uso de energías de activación mayor a 30 Kca/mol, ya que el error se incrementa notablemente debido a que las reacciones de HDS tienen ciertos requerimientos de energía para poder activarse.

✓ Energía de Activación para la Reacción de Hidrodesnitrogenación (HDN)

La energía de activación de las reacciones de HDN ha sido investigada por diferentes científicos, dentro de los cuales podemos mencionar a Yang y Satterfield (1984), quienes estudiaron valores de la energía de activación para diferentes compuestos nitrogenados presentes en una carga diesel. Sin embargo, en este trabajo se tomó en cuenta sólo uno de los compuestos nitrogenados más característicos, quinolina, sobre el cual y como se menciona en el Marco Teórico, se han realizado varios estudios.

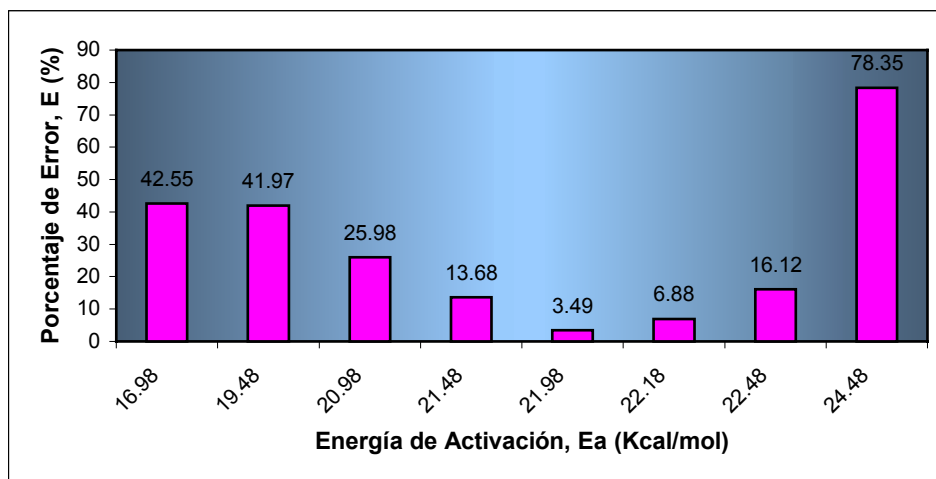


Figura N°17. Porcentaje de error arrojado por cada una de las Energías de Activación probadas para las reacciones de HDN.

En la figura N°17, se presentan las diferentes energías de activación probadas para la reacción de la quinolina con el hidrógeno, cuyos valores oscilaron en un rango entre 16 Kcal/mol y 26 Kcal/mol (Yang y Satterfield 1984), siendo el resultado final una energía de activación de 21, 98 Kcal/mol con un error de 3,49%.

✓ Reacción de Hidrodesaromatización (HDA)

El grupo de reacciones de hidrodesaromatización es el más complejo entre todas las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de hidrotratamiento. Presenta tres tipos de compuestos característicos que son los triarómicos, los diarómicos y los monoarómicos, los cuales se sub-dividen en otros compuestos de acuerdo a la presencia de algunos sustituyentes, de tal manera que los aromáticos llegan a conformar un total de 15 compuestos, llevando a cabo 15 reacciones directas y 15 reacciones inversas, lo que hizo que el ajuste cinético fuese más lento y complejo para este grupo de reacciones, obligando a ir seleccionando diferentes conjuntos de valores de energías de activación a medida que se observaba el desempeño del algoritmo. En este sentido, se presenta en la siguiente tabla los errores obtenidos al correr el algoritmo genético con cada uno de los 11 grupos de energías de activación probadas tanto para las reacciones directas como para las reacciones inversas de los compuestos aromáticos.

Tabla N°3. Energías de activación probadas para cada uno de los grupos de reacciones de los compuestos aromáticos.

	Energías de Activación probadas, Ea (Kcal/mol)						
Grupos	Reacción Directa			Reacción Inversa			Porcentaje de Error
	Tri	Di	Mono	Tri	Di	Mono	
Grupo 1	20,59	20,59	27,59	47,45	47,45	58,45	19,15%
Grupo 2	27,59	20,59	27,59	47,45	47,45	58,45	17,39%
Grupo 3	27,59	27,59	27,59	47,45	47,45	58,45	25,05%
Grupo 4	13,59	20,59	27,59	47,45	47,45	58,45	19,26%
Grupo 5	16,59	16,59	27,59	47,45	47,45	58,45	28,80%
Grupo 6	16,59	16,59	20,59	47,45	47,45	58,45	36,72%
Grupo 7	13,59	13,59	20,59	40,45	40,45	58,45	7,96%
Grupo 8	13,59	13,59	20,59	40,45	40,45	50,45	7,96%
Grupo 9	13,59	16,59	20,59	40,45	44,45	50,45	28,72%
Grupo 10	13,59	13,59	20,59	40,45	44,45	50,45	7,18%
Grupo 11	13,59	14,59	20,59	40,45	44,45	50,45	15,71%

En la tabla N°3, se puede observar que las energías de activación probadas para las reacciones directas oscilan entre 13,59 Kcal/mol y 27,59 Kcal/mol y para que las reacciones inversas se lleven a cabo se necesitan mayores niveles de energía de activación oscilando entre 40,45 Kcal/mol y 58,45 Kcal/mol, lo cual coincide con los resultados reportados en la bibliografía por algunos investigadores. (Girgis y Gates, 1991). Por otra parte, también se puede observar que las mayores energías de activación corresponden a las reacciones de HDA de los monoaromáticos, ya que el catalizador hace al hidrógeno más selectivo hacia aquellos compuestos que presentan mayores insaturaciones. En este caso se presenta mayor selectividad del catalizador hacia la hidrogenación de los triaromáticos y los diaromáticos, esta premisa se cumple tanto para las reacciones directas como para las reacciones inversas.

Por otro lado, en la figura N°18 se pueden observar los errores asociados a cada uno de los grupos de energías de activación probadas para las reacciones de HDA.

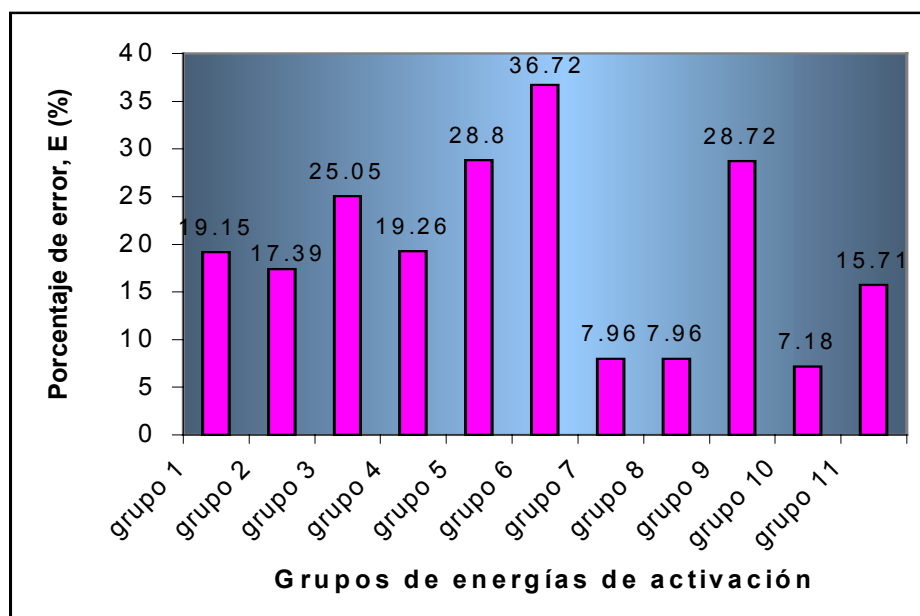


Figura N°18. Porcentaje de error arrojado por cada uno de los grupos de Energías de Activación probados para las reacciones de HDA.

En esta figura N°18, se puede observar que el grupo de energía de activación que presenta el menor porcentaje de error asociado es el grupo N°10, el cual y como se detalla en la tabla N°3 reporta una energía de activación para las reacciones directas de los triaromáticos y diaromáticos de 13,59 Kcal/mol y para los monoaromáticos de 20,59 Kcal/mol. En cuanto a las reacciones inversas la energía de activación fue de 40,45 Kcal/mol para los triaromáticos, 44,45 Kcal/mol para los diaromáticos y 50,45 Kcal/mol para los monoaromáticos, reportando un porcentaje de error global de 7,18%. De tal manera, que además de ser este grupo de energías probadas las que presentan menor error asociado, también son valores que se encuentran dentro de los intervalos que se reportan en la bibliografía.

Además, si se comparan los valores obtenidos para las reacciones de HDS y HDN con los obtenidos para las reacciones de HDN, se observa que las energías de activación para los compuestos sulfurados y nitrogenados es mayor que la energía de activación para los compuestos aromáticos, lo cual explica el hecho de que sean las reacciones de hidrodesaromatización las que presentan el mayor consumo de hidrógeno en comparación con los demás grupos de reacciones (Peña, 2002).

♦ Orden de Reacción del Hidrógeno (Ω_{H_2})

Uno de los parámetros cinéticos más importantes para las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de hidrotratamiento de una carga Diesel, es el orden de reacción del hidrógeno como compuesto que hace presencia en todas y cada una de las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis que suceden en el reactor. En la tabla que se presenta a continuación se encuentran los resultados de los órdenes de reacción para cada uno de los casos pertinentes y más adelante dichos resultados son discutidos en función del porcentaje error que estos generaron.

Tabla N°4. Órdenes de reacción del hidrógeno para los diferentes grupos de reacción.

Grupo de Reacción		Ordenes de Reacción del Hidrógeno, n_{H_2} (adim)
HDS		0,55
HDN		0,98
HDA	Triaromáticos	1,00
	Diaromáticos	1,00
	Monoaromáticos	1,00

✓ **Orden de Reacción del Hidrógeno para las Reacciones de Hidrodesulfurización.**

En las reacciones de HDS el orden de reacción del hidrógeno que proporcionó un mejor ajuste del modelo cinético fue $n_{H_2}=0.55$, obteniéndose un error de 6.48% (ver figura N°19), menor al que se obtuvo con sólo el ajuste de la energía de activación. Es decir, que se cumplió con lo esperado de que el error que se obtuvo con el ajuste de la energía de activación mejoraría al incorporar el ajuste del orden de reacción del Hidrógeno. Ésto se debe a que todos los parámetros involucrados en el modelo cinético son importantes e influyen de una u otra manera en los resultados que se obtienen a la final.

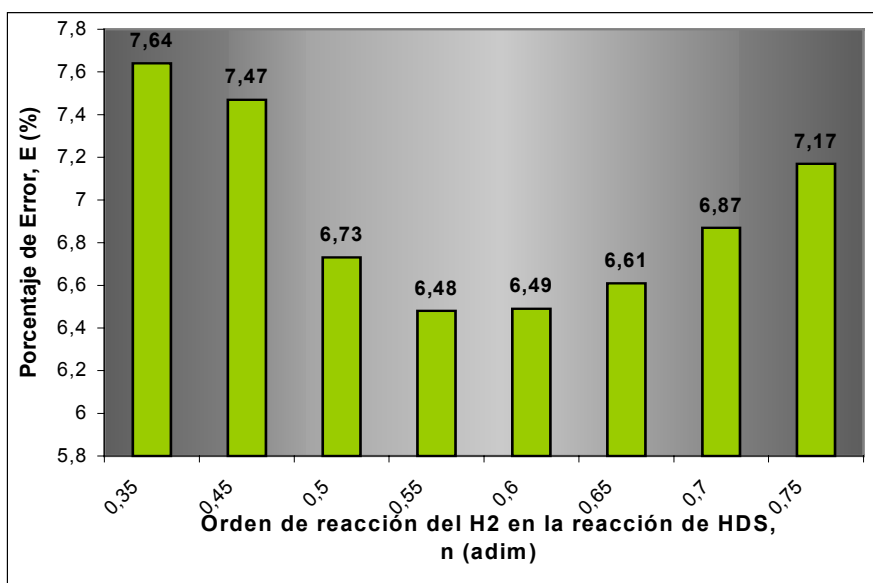


Figura N°19. Porcentaje de error arrojado por cada uno de los órdenes de reacción del hidrógeno probados para las reacciones de HDS.

Por otro lado, es importante mencionar, que el orden de reacción del hidrógeno, en las reacciones de hidrotratamiento, debe ser siempre menor que 1, ya que el orden global de reacción según los autores no es mayor de 2 y como para los demás reactivos se asume pseudo-primer orden, entonces se cumple lo que se acaba de mencionar que $n_{H_2} \leq 1$ (Andari, 1996). En este sentido, el orden hallado para las reacciones de HDS cumple con esta premisa ratificando una vez más que los resultados obtenidos son acertados.

✓ Orden de Reacción de Hidrógeno para las Reacciones de Hidrodesnitrogenación.

En la figura N°20 se pueden observar los distintos órdenes de reacción probados para las reacciones de HDN, de tal manera que el orden seleccionado (por producir la menor desviación de los valores experimentales con respecto a los obtenidos por el simulador) fue $n_{H_2}=0.98$ con un error de 3.37%.

Como se mencionó anteriormente, el orden de reacción del hidrógeno debe ser menor o igual que 1, lo cual también se cumple para la reacción de HDN, con lo que se puede decir que los resultados obtenidos para este grupo de reacción son acertados.

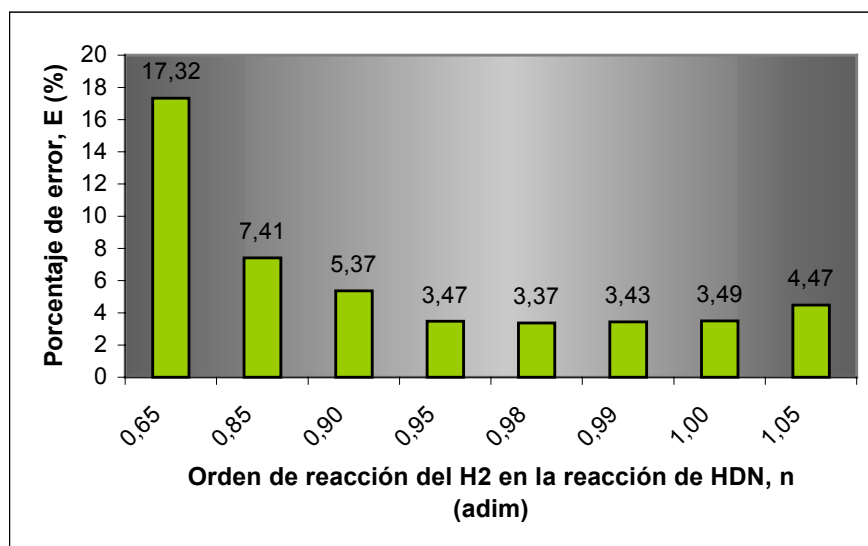


Figura N°20. Porcentaje de error arrojado por cada uno de los órdenes de reacción del hidrógeno probados para las reacciones de HDN.

✓ Orden de Reacción del Hidrógeno para las Reacciones de Hidrodesaromatización.

Cuando se trata de las reacciones de hidrodesaromatización, generalmente el hidrógeno presenta un orden de reacción parcial igual a 1, sin embargo en este trabajo fueron probados algunos ordenes diferentes a 1, de tal manera de poder observar el porcentaje de error global arrojado para cada uno de estos órdenes.

En la figura N°21, se pueden observar los distintos órdenes de reacción probados, para los cuales y como se esperaba se obtuvo el menor porcentaje de error estaba asociado con el orden de reacción parcial de hidrógeno igual a 1.

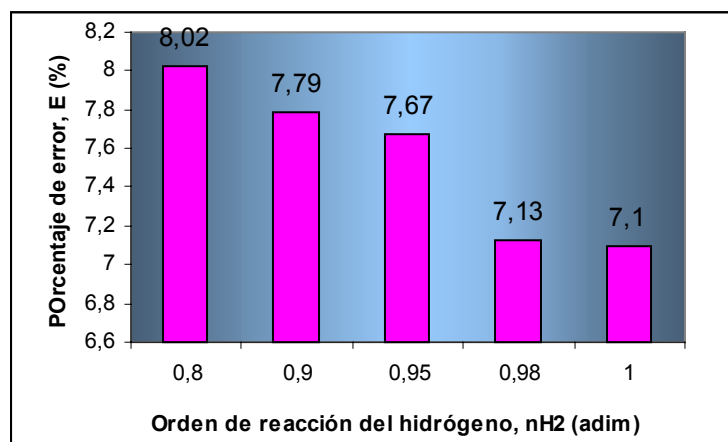


Figura N°21. Porcentaje de error arrojado por cada uno de los órdenes de reacción del hidrógeno probados para las reacciones de HDA.

♦ Factor Pre-exponencial

Los factores pre-exponenciales para las expresiones de velocidad de las reacciones de HDS, HDN y HDA fueron productos de el ajuste realizado con la ayuda del algoritmo genético como método de ajuste de cinético, tomando en cuenta que los valores reportados por algunos investigadores, sirvieron como valores de semilla para la primera iteración que el programa de ajuste genético realizó para cada uno de los grupos de reacción. A continuación se presentan, para cada reacción, los valores de los factores pre - exponenciales encontrados luego de obtenidas las energías de activación y los órdenes de reacción del hidrógeno.

✓ Factores Pre – Exponenciales para las Reacción de HDS

En el caso de las reacciones de HDS los valores reportados por Farag et al. (2000) y Kabe et al. (1993) sirvieron como semilla del ajuste genético realizado. En definitiva los valores que el método de ajuste cinético, es decir el algoritmo genético, arrojó después de múltiples corridas, se pueden observar en la tabla N°5. Dichos valores fueron obtenidos con el mínimo porcentaje de error global, además de presentar una magnitud que concuerda con los valores reportados en la bibliografía (Peña, 2002; Girgis y Gates, 1991).

Tabla N°5. Valores del factor pre – exponencial de la constante cinética para cada uno de los compuestos sulfurados y del factor de adsorción.

Compuestos Sulfurados	Factor Pre – exponencial K_o	Factor de Adsorción, M
Tiofeno (T)	$2,0076 \cdot 10^{11}$	3,34
Benzotiofeno (BT)	$9,2111 \cdot 10^{10}$	
Dibenzotiofeno (DBT)	$3,8082 \cdot 10^{10}$	
4-Metildibenzotiofeno (4-MDBT)	$5,0966 \cdot 10^9$	
4,6-Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT)	$8,8149 \cdot 10^8$	

Otro parámetro importante que se puede observar en la tabla N°5 es el factor de adsorción, el cual se obtuvo sólo para los compuestos sulfurados, ya que el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) utilizado para las reacciones de HDS toma en cuenta el fenómeno de adsorción que ocurre entre los reactivos. Es importante destacar, que para la obtención de este parámetro cinético se utilizó como valor inicial el reportado por Kilanowski y Gates (1980) y Broderick y Gates (1991) y que se determinó un solo valor del factor de adsorción para los cinco compuestos sulfurados presentes, ya que se aplicó el principio de las series homólogas.

En el caso de los factores pre – exponenciales obtenidos para las reacciones de HDS, no se puede dejar de mencionar que los valores reportados para dicho parámetro concuerda con el nivel de reactividad de cada uno de los compuestos sulfurados. Como se representa en la figura N°2 del marco teórico, el compuesto con mayor reactividad es el tiofeno y le siguen el benzotiofeno, dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, de tal manera que los compuestos más reactivos deben presentar valores superiores del factor pre – exponencial (Xiaoling, 1994; Landau, 1997 y Turaga, 2000). En este sentido, se puede decir que los valores reportados en la tabla N°5 concuerdan con este principio, lo cual le da mayor aceptación y veracidad a los resultados presentados y por ende al modelo cinético que se presenta más adelante.

✓ **Factor Pre – Exponencial de la Reacción de HDN**

En el caso de la reacción de HDN, se debe resaltar que debido al modelo cinético utilizado que es el modelo de Ley de Potencia, no toma en cuenta el fenómeno de adsorción, por lo tanto sólo se requiere ajustar los valores del factor pre – exponencial de Arrhenius, cuyos valores iniciales se supusieron según las investigaciones sobre la quinolina por científicos como Yang y Satterfield (1984); Koltai et al. (2001) y Shabtai et al. (1989), ofreciendo estos autores un criterio acerca de la magnitud de cada uno de los parámetros. En la tabla N°6 se presenta el resultado final del factor pre – exponencial para la ecuación cinética de la reacción de HDN.

Tabla N°6. Factor pre-exponencial para la ecuación cinética de la quinolina

Compuesto Nitrogenado	Factor Pre – exponencial K_o
Quinolina (Q)	$4,5399 \cdot 10^6$

Este factor pre-exponencial obtenido para la reacción de HDN, además de coincidir con los valores reportados por algunos investigadores que ya se han mencionado, también fue el que arrojó el menor valor de la función objetivo. De tal manera, el ajuste obtenido que se presentará

más adelante para el modelo cinético de las reacciones de HDN va a depender en cierta medida de este parámetro por lo que ya se puede predecir que el porcentaje de error asociado a dicho ajuste va a ser mínimo.

✓ **Reacción de HDA**

Para ajustar los factores pre – exponenciales de Arrhenius de las reacciones de HDA, se asumió el principio de las series homólogas al igual que para la energía de activación, obteniendo de esta manera 6 factores pre – exponenciales en total, que son 3 de las reacciones directas y 3 de las reacciones inversas de los triaromáticos, diaromáticos y monoaromáticos, cuyos valores se encuentran reportados en la tabla N°7.

Tabla N°7. Factores pre – exponenciales para las reacciones directas e inversas de cada uno de los grupos de compuestos aromáticos.

Compuestos Aromáticos	Factor Pre – exponencial, K_i	
	Reacción Directa	Reacción Inversa
Triaromáticos (TA)	$4,7941 \times 10^{12}$	$7,2018 \times 10^{20}$
Diaromáticos (DA)	$2,2285 \times 10^{15}$	$6,2662 \times 10^{22}$
Monoaromáticos (MA)	$1,9936 \times 10^{11}$	$6,6737 \times 10^{24}$

Es importante destacar que los valores observados en la tabla N°7, fueron los que se obtuvieron a través del algoritmo genético, reportando el menor porcentaje de error y por supuesto ajustando de manera más óptima el modelo cinético, el cual se va a observar más adelante para cada uno de los grupos de reacción estudiados.

5.2 MODELO CINÉTICO

Ya con el ajuste de los parámetros cinéticos que definen el modelo de las reacciones químicas estudiadas en este trabajo, se pueden presentar las curvas que representan el modelo cinético de cada uno de los grupos de reacciones, que no son más que las curvas del porcentaje de reacción experimental y teórico, de manera que se puedan comparar estos modelos entre sí y de esta manera verificar que los resultados arrojados por el simulador fueron los correctos.

✓ Reacción de HDS

En la figura N°22, se representa el porcentaje de hidrodesulfurización tanto experimental como teórico para cada prueba o corrida realizada en la planta banco de hidrotratamiento, de tal manera que se puede observar que las dos curvas siguen la misma tendencia, sin embargo a partir de la corrida 9, los valores comienzan a alejarse un poco, por lo que se puede decir que la diferencia que existe entre los valores experimentales y teóricos es la que se refleja en el porcentaje de error reportado cuyo valor es 6,48%, siendo este valor totalmente aceptable bajo los principios asumidos en la metodología de este trabajo, donde se expresa que se aceptarían errores menor a 10% por ser este un estándar utilizado.

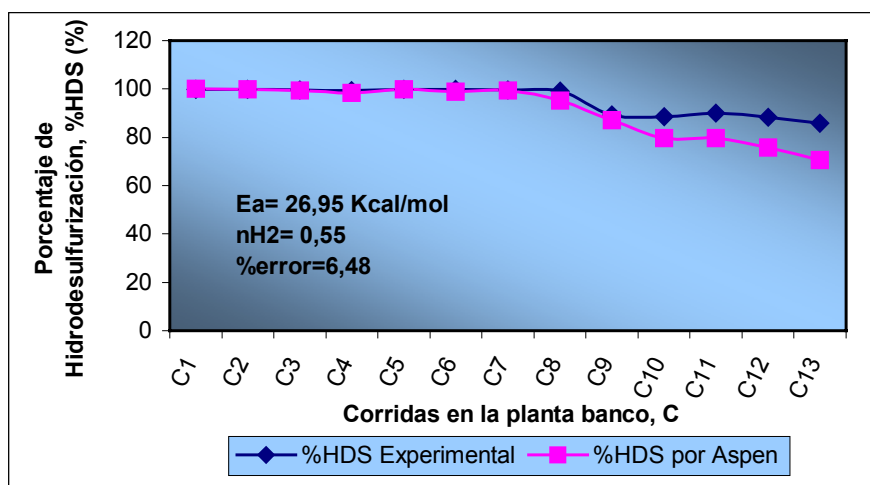


Figura N°22. Porcentaje de hidrodesulfurización para cada una de las corridas realizadas en la planta banco.

Por otra parte, si se analiza una figura donde se representen los valores teóricos en función de los valores experimentales, se debería obtener una línea cuya ecuación fuese $Y=X$, con lo cual se está reflejando lo que ocurriría en un caso ideal en donde los valores teóricos fueran idénticos a los valores experimentales. En este sentido se reporta la figura N°23, en la cual se representan los valores arrojados por Aspen (valores teóricos) del porcentaje de hidrodesulfurización en función de los valores experimentales. Al analizar dicha figura, se puede observar que el ajuste obtenido para los datos experimentales es una recta cuya pendiente es 0.9586, es decir es casi 1, y el R^2 es 0.8264, con lo cual se puede decir que a pesar de que el ajuste no es perfecto, los valores obtenidos son bastante aceptables.

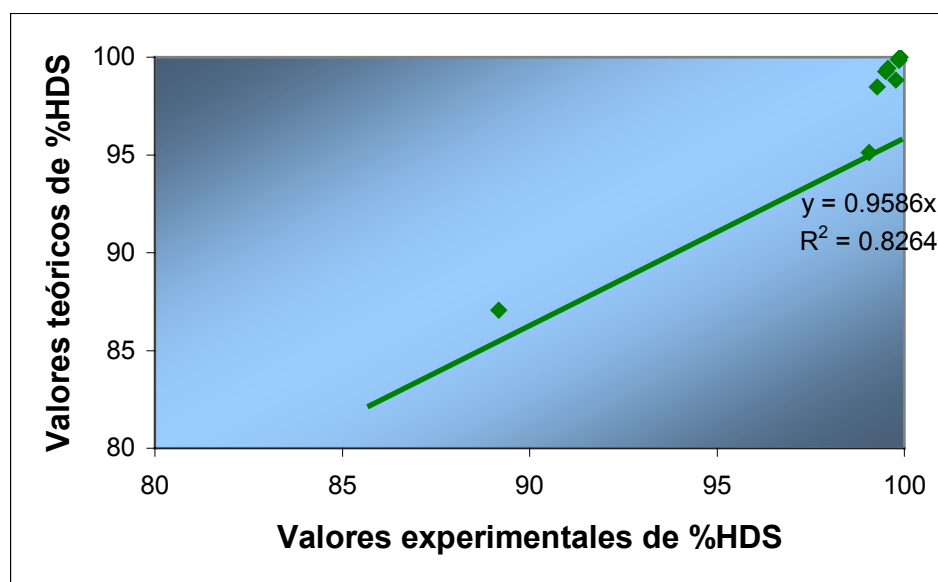


Figura N°23. Porcentaje de hidrodesulfurización (%HDS) experimental en función del porcentaje de hidrodesulfurización teórico.

✓ Reacción de HDN

El modelo cinético para las reacciones de HDN fue el que menor porcentaje de error presentó y fue el más rápido de obtener, ya que la dificultad de ajustar un sólo compuesto es mucho menor a la que presentan las reacciones de HDS y HDA, con 5 y 3 grupos de compuestos respectivamente.

En la figura N°24 se puede observar el modelo para la reacción de HDN, cuyo porcentaje de error fue de 3.37%. En este sentido se puede decir que los resultados obtenidos de los parámetros cinéticos y del modelo como tal son bastantes confiables.

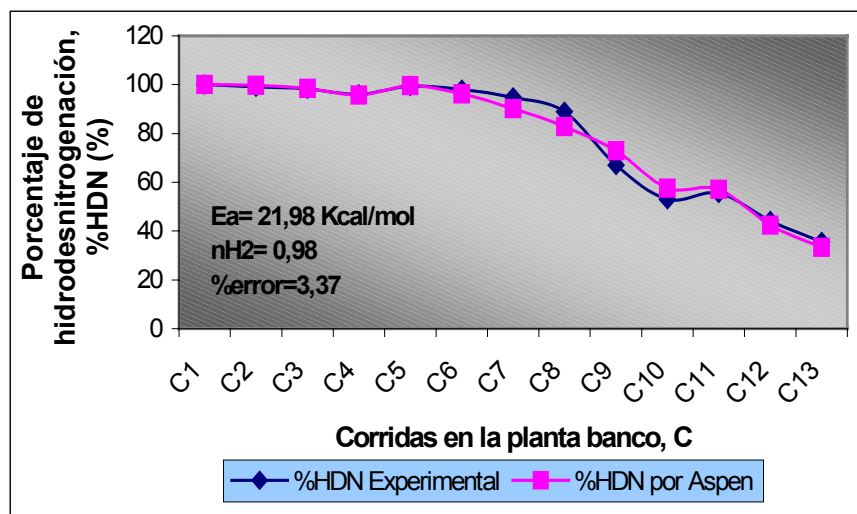


Figura N°24. Porcentaje de hidrogenación de nitrógeno para cada una de las corridas realizadas en la planta banco.

Además si se observa el ajuste de los valores teóricos del porcentaje de hidrogenación de nitrógeno en función de los valores experimentales presentados en la figura N°25, se afianzan más los resultados obtenidos, ya que la pendiente de la recta es 0.9942 y el R^2 es 0.9819, demostrando que los valores teóricos presentan una desviación muy pequeña con respecto a los valores experimentales, con lo cual se puede decir que el modelo obtenido para la reacción de HDN es bastante acertado.

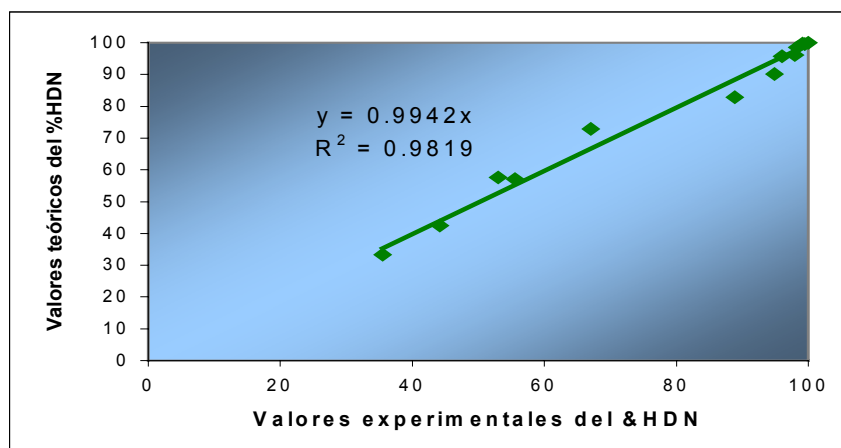


Figura N°25. Porcentaje de hidrodesnitrogenación (%HDN) experimental en función del porcentaje de hidrodesnitrogenación teórico.

✓ Reacción de HDA

En la figura N°26, se representan los valores del porcentaje en peso de los aromáticos en el producto, tanto experimentales como teóricos en función del número de corridas realizadas en la planta banco. En dicha figura se observa que las dos curvas presentan la misma tendencia, solo en la corrida 5 el valor teórico se desvía un poco del valor experimental, sin embargo el porcentaje de error asociado a este modelo es de 7,10%, lo cual indica que es un buen ajuste.

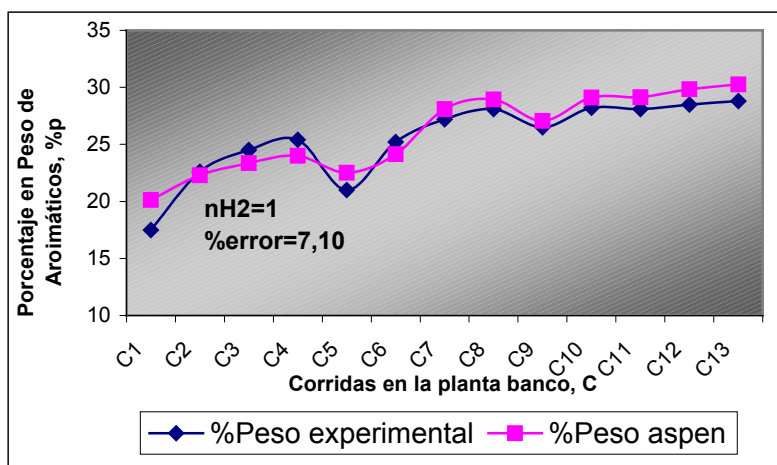


Figura N°26. Porcentaje de hidrodesaromatización para cada una de las corridas realizadas en la planta banco.

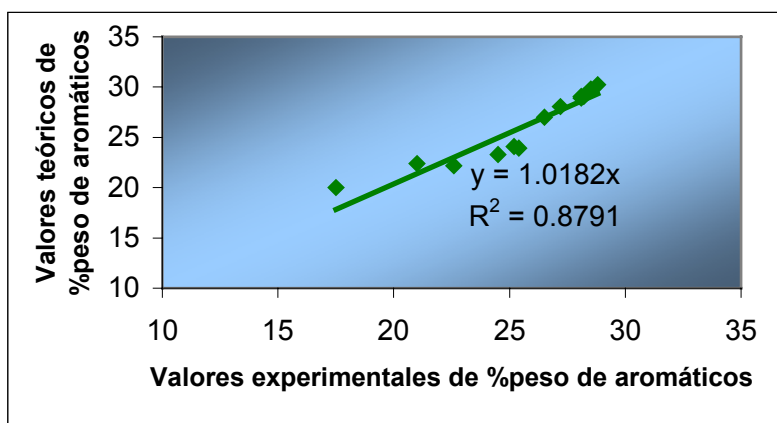


Figura N°27. Porcentaje de hidrodesaromatización (%HDA) experimental en función del porcentaje de hidrodesaromatización teórico.

Si se observa la figura N°36, se puede concluir de igual manera que el modelo obtenido para las reacciones de HDA, se ajusta bastante a la realidad, ya que la pendiente obtenida es casi 1 y el R^2 presenta un valor lógico de 0.8791.

En definitiva, se puede decir que los tres ajustes obtenidos de los modelos cinéticos para las reacciones de HDS, HDA y HDN tienen un buen grado de aceptación, reportándose de manera global para todo el proceso un porcentaje de error de 5.65% (ver Apéndice C).

5.3 AJUSTE DEL ALGORITMO GENETICO

Como ya se ha mencionado anteriormente, el método de ajuste cinético que se utilizó en este trabajo fue el algoritmo genético, el cual permitió ajustar de manera más precisa y en el menor tiempo posible los factores pre – exponenciales para cada uno de los grupos de reacciones estudiados. Sin embargo, es importante destacar que antes de hacer uso de este algoritmo fue necesario un análisis detallado de las funciones que se encontraban programadas, teniendo que hacer algunos arreglos.

Dentro de los arreglos realizados se puede mencionar que se introdujeron los comandos para determinar los factores pre – exponenciales de las reacciones de HDN y HDA, ya que sólo se encontraban programados los de las reacciones de HDS.

A continuación se reportan las figuras que representan las últimas corridas del algoritmo genético para la obtención de los resultados anteriormente reportados, en relación con los factores pre – exponenciales obtenidos.

✓ REACCIÓN DE HDS

En la figura N°28, se representan los errores promedios y los errores mínimos, por cada generación obtenida en la última corrida del algoritmo genético, utilizado para las reacciones de HDS. Los errores promedios indican el comportamiento de la generación y los errores mínimos indican el comportamiento del mejor individuo de dicha generación. En este sentido, es lógico que se observe que la tendencia que presentan las dos curvas es decreciente, a excepción del valor del error promedio de la corrida 8 que fluctúa dentro de los demás valores, y se puede considerar una mutación del sistema como tal.

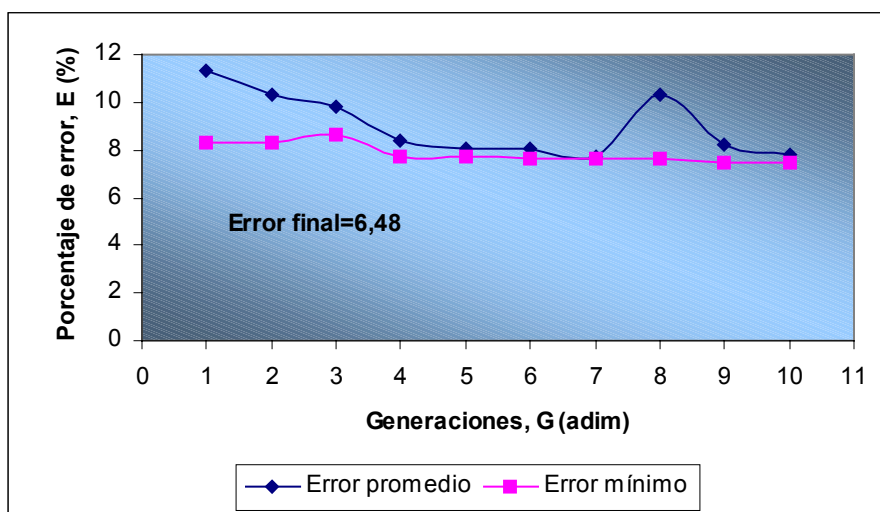


Figura N°28. Porcentaje de error obtenido en cada una de las generaciones reportadas en la última corrida del algoritmo genético para las reacciones de HDS.

✓ REACCION DE HDN

De igual forma que para las reacciones de HDS, la figura N°29 muestra para la reacción de HDN los errores promedios y los errores mínimos, por cada generación obtenida en la última corrida del algoritmo genético.

Se puede observar que la tendencia de la curva de error promedio es a decrecer, debido a que el objetivo del algoritmo genético es minimizar la función objetivo a medida que va pasando de generación en generación, siguiendo de esta manera el principio de la evolución natural que es el que rige este método de ajuste. En cambio, el error mínimo en cada generación se mantuvo casi constante, lo cual se debe a que para la primera generación ya se habían alcanzado valores mínimos de error que se mejoraban en un porcentaje muy pequeño en el siguiente grupo de individuos.

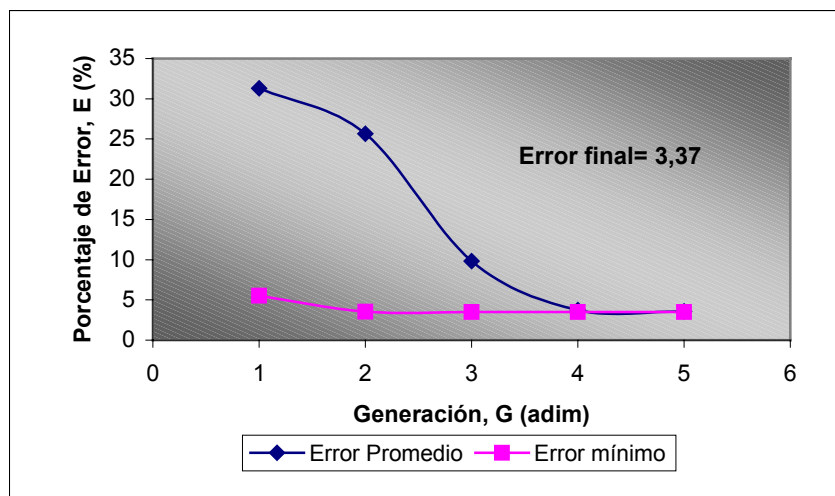


Figura N°29. Porcentaje de error obtenido en cada una de las generaciones reportadas en la última corrida del algoritmo genético para la reacción de HDN.

Igualmente, la figura N°29 muestra el error final que presenta el modelo que como se ha indicado anteriormente es de 3.37%, siendo la reacción de HDN la que presenta el mejor ajuste.

✓ REACCIÓN DE HDA

En el caso de las reacciones de HDA, se sigue manteniendo la misma tendencia del algoritmo genético al representar los errores de cada generación. En este sentido, se puede observar la figura N°30, en donde se muestra que a medida que van pasando las generaciones estas van evolucionado notablemente, obteniendo valores de la función objetivo cada vez menores, y a la final el error reportado es de 7.10%.

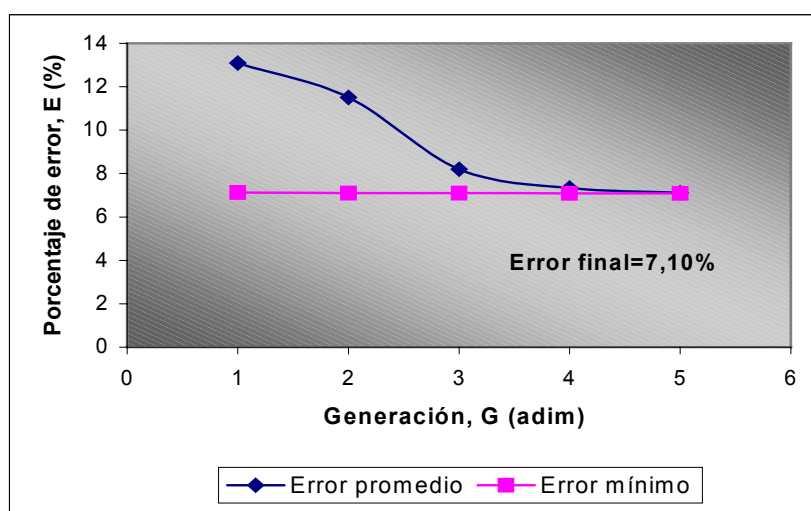


Figura N°30. Porcentaje de error obtenido en cada una de las generaciones reportadas en la última corrida del algoritmo genético para las reacciones de HDA.

En conclusión, a pesar de que el algoritmo genético es bastante sensible a los cambios de intervalos de respuesta, número de respuestas, número de individuos y número de generaciones, que dependen en cierta manera del análisis teórico de los parámetros que se desean ajustar, se puede decir que fue de gran utilidad para el ajuste de los factores pre – exponenciales de las reacciones asociadas al proceso de hidrot ratamiento. En la mayoría de los casos un método de ajuste bien seleccionado disminuirá notablemente el tiempo de obtención de la solución de un sistema.

5.4 EFECTOS DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN

Las variables de operación más importantes que se consideran en el proceso de HDT son: la temperatura (T), la presión (P), la velocidad espacial (LHSV) y la relación hidrógeno/carga (H/C). Sin embargo, en este trabajo se estudió el efecto de la temperatura, la presión y la velocidad espacial, ya que los datos experimentales que se utilizaron provenían de corridas experimentales a una misma condición de relación hidrógeno/carga (ver Tabla N°8 del Apéndice A), por lo cual no fue estudiado el efecto de esta variable.

Es importante destacar que los datos que se representan para estudiar los efectos de estas variables, fueron generados a través del simulador Aspen, utilizando el modelo cinético obtenido previamente como se explica en el paso 4.6 de la Metodología. En este sentido, se presenta a continuación el efecto de las tres variables de operación antes mencionadas.

5.4.1 EFECTOS DE LA TEMPERATURA (T)

La temperatura tiene una influencia preponderante en el funcionamiento de una unidad de hidrotratamiento. A continuación, se cuantifica el efecto que esta variable causa en cada uno de los grupos de reacción.

Reacción de Hidrodesulfurización (HDS)

Como se observa en la figura N°31, a medida que aumenta la temperatura la cantidad de azufre en el producto decrece, de tal manera, que se cumple lo que se predice teóricamente de que un aumento de temperatura conlleva a una mayor remoción de azufre.

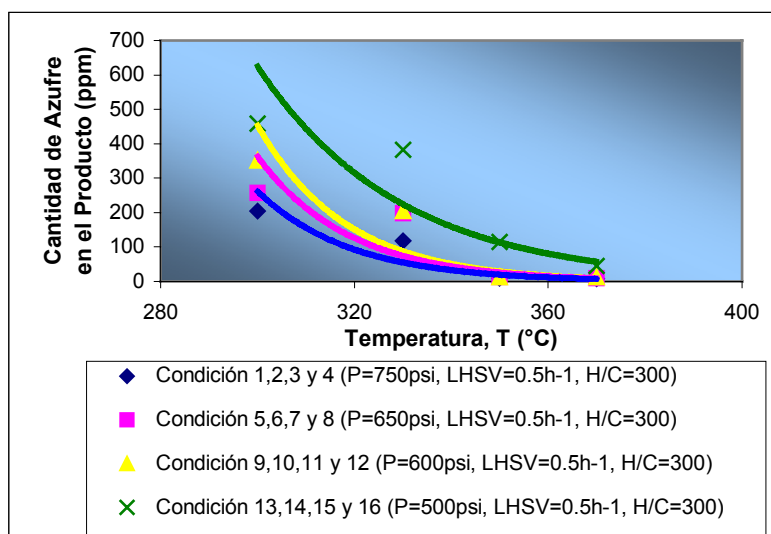


Figura N°31. Variación de la cantidad de azufre en el producto en función de la temperatura.

En la figura anterior, se puede observar que las reacciones de hidrodesulfurización se ven favorecidas con aumentos en la temperatura. En este sentido, se tiene que la temperatura incrementa la velocidad de las reacciones de hidrodesulfurización, obteniendo como resultado un producto con muy bajas concentraciones de azufre. También es importante destacar, que a pesar de que todas las tendencias representadas reflejan la misma influencia de la temperatura, los valores resultantes de contenido de azufre en el producto son diferentes y esto se debe a que cada tendencia se encuentra realizada a una condición de presión diferente, observándose que la tendencia que representa la producción de un combustible Diesel con menores niveles de azufre es la que se realizó a una mayor presión, comportamiento que será discutido en la sección de efectos de la presión.

Reacción de Hidrodesnitrogenación (HDN)

Como se observa en la figura N°32, a medida que aumenta la temperatura, la cantidad de nitrógeno en el producto disminuye, dicha tendencia es igual a la que presenta la cantidad de azufre en el producto a medida que aumenta la temperatura. Por lo tanto, se puede decir que un aumento de temperatura conlleva no sólo a una mayor remoción de azufre sino también a una mayor remoción de nitrógeno.

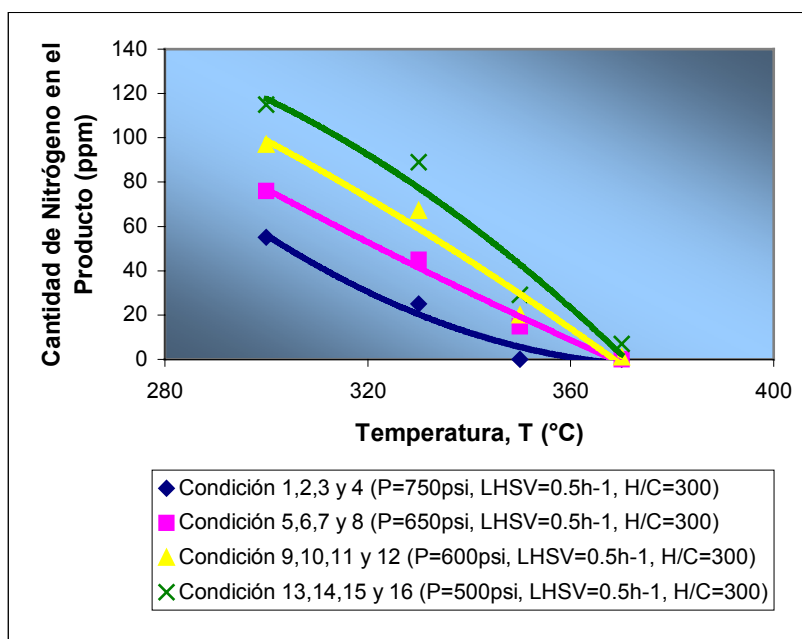


Figura N°32. Variación de la cantidad de nitrógeno en el producto en función de la temperatura.

De igual manera, también se cumple que para las presiones representadas en esta figura N°17, la influencia de la temperatura es la misma, obteniéndose un producto con menor contenido de nitrógeno cuando además de utilizarse la mayor temperatura se utiliza la mayor presión.

Reacción de Hidrodesaromatización (HDA)

El aumento de la temperatura hace que la saturación de aromáticos se incremente (ver figura N°33). En la literatura se explica que a partir cierto límite los aumentos de temperatura se traducen en una disminución de la hidrodesaromatización por desplazarse el equilibrio de las reacciones hacia la deshidrogenación, sin embargo este fenómeno no pudo ser observado en este estudio, ya que en estas pruebas sólo fueron utilizadas cuatro temperaturas.

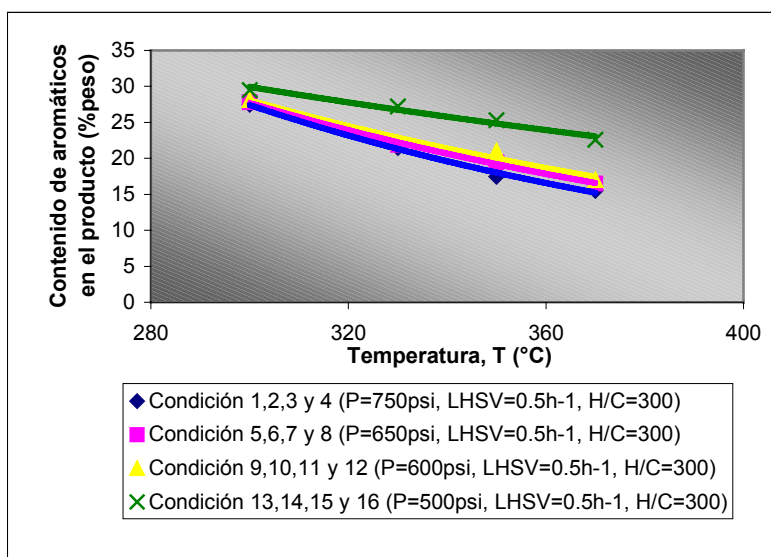


Figura N°33. Variación de la cantidad de aromáticos en el producto en función de la temperatura.

En definitiva, se puede decir que la temperatura incrementa la velocidad de las reacciones de hidrodesulfurización, hidrodesnitrogenación e hidrodesaromatización. Es decir, un aumento de temperatura conlleva a una mayor remoción de azufre y nitrógeno y a una mayor saturación de los compuestos aromáticos.

5.4.2 EFECTOS DE LA PRESIÓN (P)

La presión también es considerada una variable importante en el proceso de hidrotratamiento, en la literatura se explica que las altas presiones permiten para suprimir la formación de coque, aumentando así la vida del catalizador. La influencia de esta variable en cada una de las reacciones se explicará a continuación.

Reacción de Hidrodesulfurización (HDS)

Al aumentar la presión aumenta la remoción de azufre, efecto que puede ser observado en la figura N°34, en donde se presenta la variación de la cantidad de azufre en el producto en función

de la variación de la presión para diferentes condiciones de velocidad espacial. Además se puede observar que los menores reportes de azufre en el producto se obtienen cuando se utilizan además de las mayores presiones.

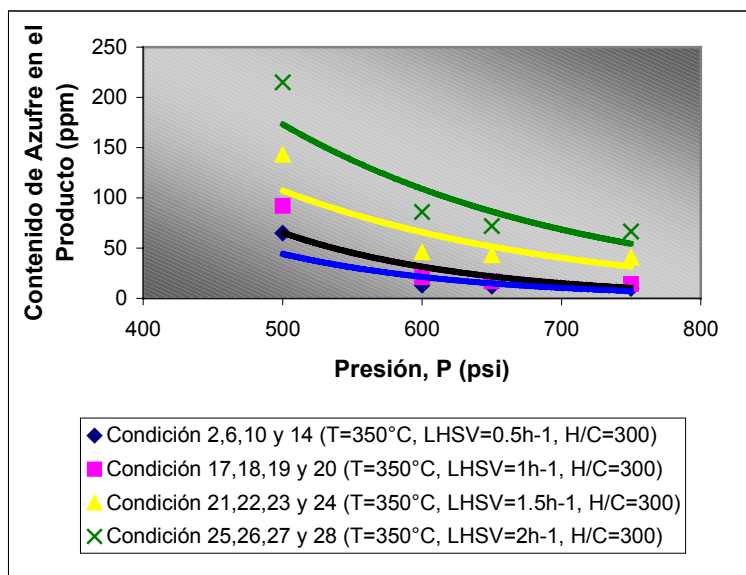


Figura N°34. Variación de la cantidad de azufre en el producto en función de la presión.

Reacción de Hidrodesnitrogenación (HDN)

Como se observa en la figura N°35, un aumento en la presión conlleva una mayor remoción del nitrógeno, debido a que la reacción que lleva a cabo la quinolina cuando se hidrogena se ve favorecida con cualquier aumento de presión como se demuestra con estos resultados.

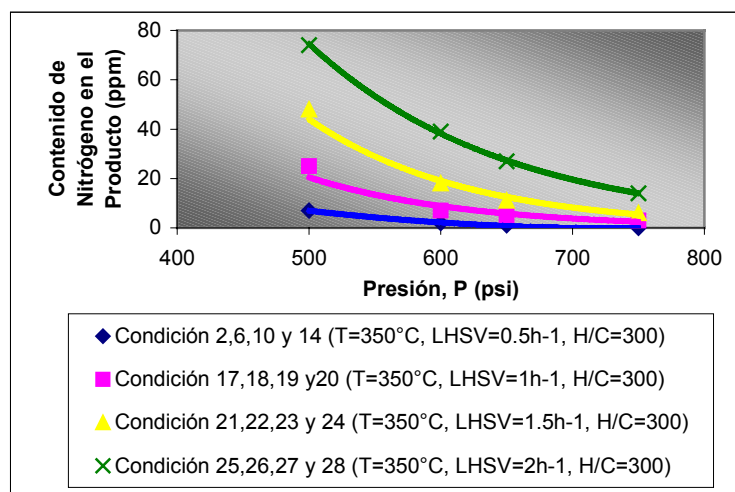


Figura N°35. Variación de la cantidad de nitrógeno en el producto en función de la presión.

En esta figura, también se puede observar que cuando se utiliza la menor velocidad espacial ($\text{LHSV}=0.5\text{h}^{-1}$), los niveles de nitrógeno en el producto son menores.

Reacción de Hidrodesaromatización (HDA)

Al igual que para las reacciones de hidrodesulfurización e hidrodesnitrogenación, para las reacciones de hidrodesaromatización también se demuestra que se ven favorecidas por un aumento de la presión (ver figura N°36), lo cual reafirma lo que se explica en la literatura que al aumentar la presión también se incrementa la saturación de los aromáticos presentes en la carga.

En definitiva, un aumento en la presión conlleva a una mayor remoción de los compuestos sulfurados y nitrogenados y una mayor saturación de compuestos aromáticos. Es decir, que el uso de altas presiones no solo evita la formación de coque y aumenta la vida del catalizador, sino que además promueve las reacciones de hidrogenación.

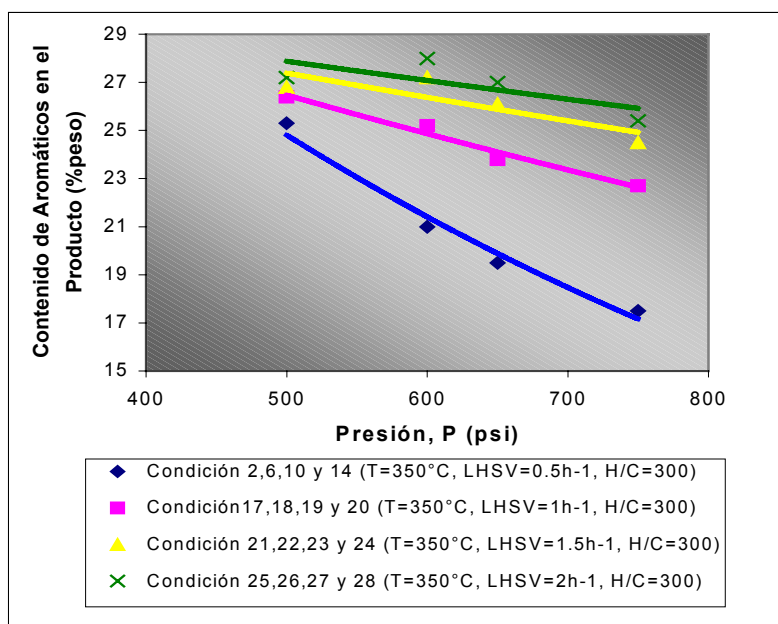


Figura N°36. Variación de la cantidad de aromáticos en el producto en función de la presión.

5.4.3 EFECTO DE LA VELOCIDAD ESPACIAL

Como se explica en el marco teórico, la velocidad espacial se define como la cantidad de hidrocarburo alimentado que hace contacto en un período de tiempo con un determinado volumen de reactor. Por lo tanto, el recíproco de la velocidad espacial es proporcional al tiempo de residencia de la carga en el reactor. Con estas acotaciones, se pueden definir los efectos de la velocidad espacial tomando en cuenta que dichos efectos también pudieron notarse cuando se explicaban los efectos de la temperatura y la presión para cada uno de los grupos de reacciones estudiados.

Reacción de Hidrodesulfurización (HDS)

En la figura N°37, se pueden observar cuatro tendencias que representan la variación de la cantidad de azufre en el producto en función de la velocidad espacial, cada una de las tendencias están realizadas a diferentes temperaturas, sin embargo se puede observar en cada una de ellas que a medida que aumenta la velocidad espacial aumenta también la cantidad de azufre en el producto, lo que se traduce en que valores altos de velocidad espacial desfavorecen las reacciones de hidrodesulfurización, produciendo combustible Diesel con mayores niveles de contaminantes sulfurados.

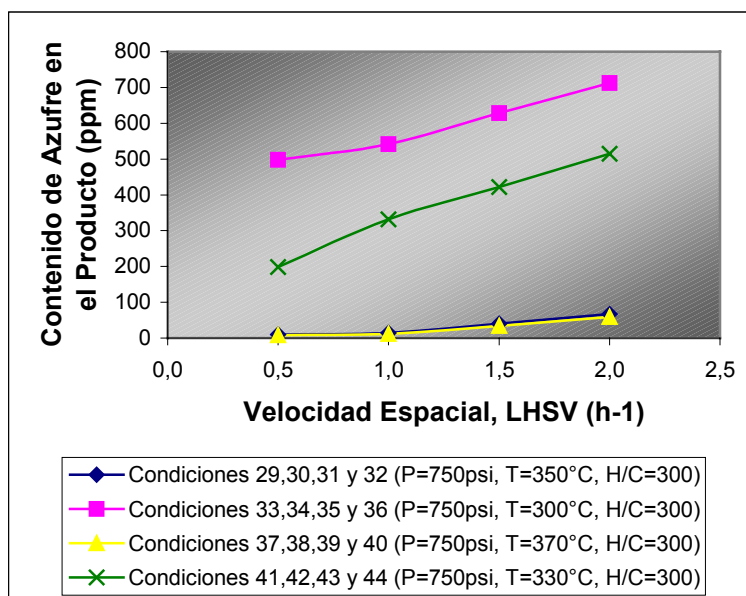


Figura N°37. Variación de la cantidad de azufre en el producto en función de la velocidad espacial.

El hecho de que un aumento de la velocidad espacial implique una reducción en el porcentaje de HDS, tiene que ver con que al aumentar la velocidad espacial lo que se está produciendo en el fondo es una reducción en el tiempo de contacto entre la carga y el catalizador, y por tanto, se espera que el producto sea un combustible Diesel con mayor contenido de componentes sulfurados.

Por otra parte, también se puede observar en la figura N°37 que la tendencia que está a 370°C presenta menores cantidades de azufre en el producto que las que presenta la tendencia a 300°C, lo cual concuerda con lo explicado anteriormente de que altas temperaturas favorecen las reacciones de HDS.

Reacción de Hidrodesnitrogenación (HDN)

Las reacciones de hidrodesnitrogenación también se ven desfavorecidas por un aumento de la velocidad espacial (ver figura N°38). Es importante destacar que este efecto también tiene que ver con que al aumentar la velocidad espacial se está disminuyendo el tiempo de contacto entre el compuesto nitrogenado y el catalizador.

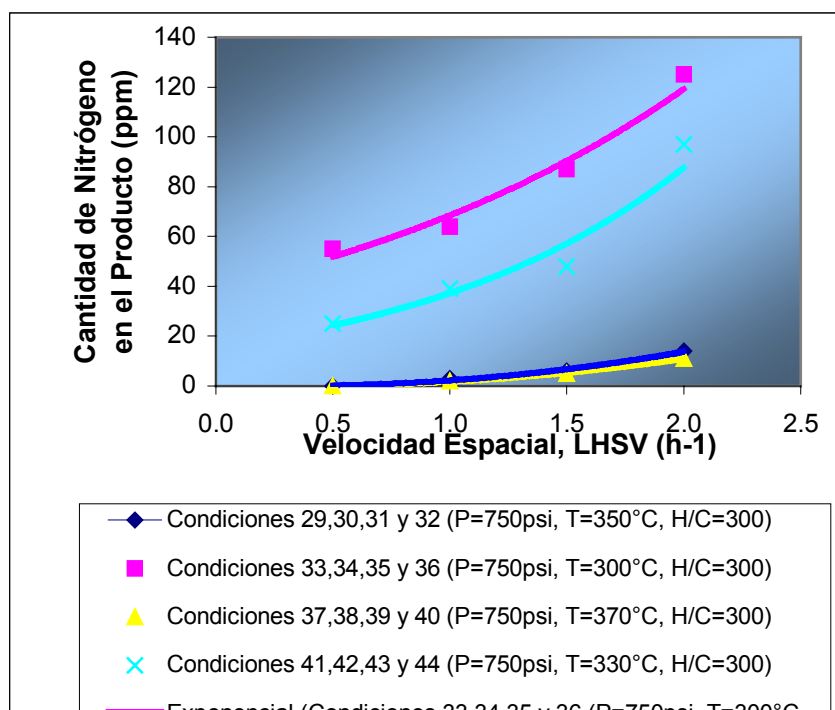


Figura N°38. Variación de la cantidad de nitrógeno en el producto en función de la velocidad espacial.

✓ Reacción de Hidrodesaromatización

En el caso de las reacciones de HDA, el efecto de la velocidad espacial no es muy diferente que para las reacciones de HDS y HDN, a medida que aumenta la velocidad espacial aumenta también el contenido de aromáticos en el producto, lo que conlleva a decir que un aumento en la velocidad espacial desfavorece la saturación de aromáticos (ver figura N°39).

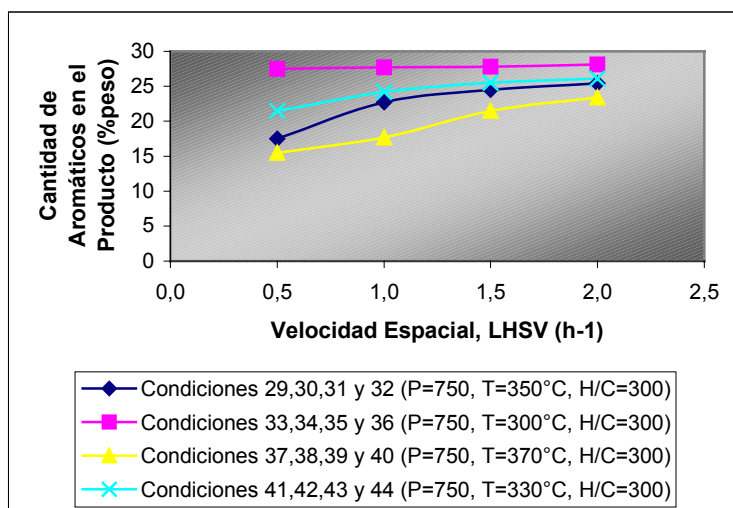


Figura N°39. Variación de la cantidad de aromáticos en el producto en función de la velocidad espacial.

Finalmente, se puede decir que el aumento de la velocidad espacial conlleva una reducción del porcentaje de desulfurización, desnitrogenación y desaromatización, debido a que esto implica una reducción en el tiempo de contacto entre la carga y la superficie del catalizador. Además, el aumento de la velocidad espacial disminuye el consumo de hidrógeno (ver Apéndice A).

6. CONCLUSIONES.

6. CONCLUSIONES

A continuación se presentan las principales conclusiones a las que se llegó mediante la realización del presente Trabajo Especial de Grado.

- ♦ Las tendencias que presentaron los datos generados por el simulador, con la utilización del modelo cinético obtenido, en relación con la variación del contenido de azufre, nitrógeno y aromáticos en el producto, e función de la temperatura, la presión y la velocidad espacial, coincidió con la esperada teóricamente.
- ♦ Tanto las reacciones de hidrodesulfurización (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrodesaromatización (HDA) se ven afectadas de la misma manera por la temperatura, la presión y la velocidad espacial, dentro de los rangos de operación empleados.
- ♦ Las energías de activación obtenidas para las reacciones de HDS, HDN y HDA se encuentran dentro de los intervalos reportados en la bibliografía por diferentes investigadores.
- ♦ Los factores pre – exponenciales obtenidos para las reacciones de HDS, varían de acuerdo a la reactividad del compuesto. A mayor reactividad mayor valor del factor pre – exponencial, lo que se traduce a la final en una mayor velocidad de reacción.
- ♦ Los parámetros cinéticos obtenidos para las reacciones de HDS, HDN y HDA, arrojaron errores por debajo de 10%, lo que hace que sus valores sean bastante confiables
- ♦ El modelo de cinético obtenido para cada uno de los grupos de reacciones estudiados, permitió obtener valores teóricos con desviaciones muy pequeñas con respecto a los valores experimentales, obteniéndose tan sólo un error global de 5.65%.
- ♦ El uso del algoritmo genético permitió probar un gran espacio de posibles soluciones, lo cual permitió obtener resultados con porcentajes de error muy pequeños.

- ♦ La tendencia del porcentaje de error en el algoritmo genético a medida que se van formando las generaciones, es a decrecer, cumpliéndose así el principio de la evolución natural según el cual está diseñado este algoritmo de optimización.

- ♦ El simulador Aspen Plus[®] 11.1 se adapta eficientemente a la simulación de procesos con reacciones químicas.

7. RECOMENDACIONES

7. RECOMENDACIONES

A continuación se presentan algunas recomendaciones para trabajos a realizar en un futuro.

- ♦ Incluir en las pruebas experimentales, variaciones en la relación hidrógeno/ carga, para poder determinar los efectos de esta variable de operación en el proceso de hidrotratamiento.
- ♦ Aumentar el número de pruebas experimentales que se van a analizar, de tal manera que se pueda abarcar un amplio espacio para el cual el modelo cinético pueda adaptarse.
- ♦ Probar la adaptación del modelo cinético para pruebas realizadas con otros catalizadores tanto de la misma naturaleza Cobalto - Moligdeno como de otra naturaleza.
- ♦ Probar la adaptación del modelo cinético para pruebas realizadas con cargas provenientes de otras refinerías y con otras características.
- ♦ Probar otros métodos de cruce del algoritmo genético de manera de determinar si se puede mejorar el tiempo de respuesta.
- ♦ Incorporar todas las reacciones en fase gaseosa para determinar el modelo cinético y de igual manera para observar frente a que tipo de reacción se hace más sensible dicho modelo.
- ♦ Incorporar el método iterativo utilizado, en un programa que permita automatizar la obtención de los parámetros cinéticos bajo este procedimiento.

8. BIBLIOGRAFÍA

Ancheyta-Juárez J., e. Aguilar-Rodríguez, D. Salazar-Sotelo, G. Betancourt-Rivera y M. Leiva-Nuncio, “*Hydrotreating of straight run gas oil-light cycle oil blends*”, *Applied Catalysis A: General*, **180**, 195-205 (1999).

Aquino, L. “*Curso de Refinación de Petróleo*”. PDVSA – Intevep (2003).

Andari M. K., F. Abu-Seedo, A. Stanislaus y H. M. Qabazard, “*Kinetics of individual sulfur compound in deep hydrodesulfurization of Kuwait diesel oil*”, *Fuel*, **75** (14), 1664-1670, (1996)

“*Aspen Plus® 11.1: User Guide*”, Aspen Technology, Inc, USA (2001).

Bond, G. “*Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*”, 2^{da} Ed., Oxford Science Publications, Oxford, (1987).

Chowdhury, R., E. Pedernera y R. Reiment, “*Trickle-bed reactor model for desulfurization and dearomatization of diesel*”, *AIChE*, **48** (1), (2002).

Cooper, H. B. Y K. G. Knudsen, “*The importance of Liquid distribution and Proper Selection of Catalyst for Ultra Deep Diesel HDS*”, JPI Petroleum Refining Conference, Tokyo, Japan, 2000.

Cotta, R. M., M. R. Wolf-Maciel y R. Maciel Filho, “*A Cape of industrial reactor for middle distillates*”, *Computers and Chemical Engineering*, **24**, 1731-1735 (2000).

Dassori, Carlos G. “*Aplicación de algoritmos genéticos al ajuste de parámetros en procesos químicos*”. PDVSA – Intevep (1998)

Droguett. S. “*Elementos de Catálisis Heterogénea*”, Washington, (1983).

Dutta R. P. Y H. H. Schobert, “*Hydrogenation/dehydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons using ammonium tetrathiomolybdate as catalyst precursor*”, *Catalysis Today*, 31, 65-77 (1996)

Farag H., I. Mochida y K. Sakanishi, “*Fundamental comparison studies on hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over CoMo-based carbon and alumina catalyst*”, *Applied Catalysis A: General*, 194-195, 147-157 (2000)

Fogler, H. S., “*Elements of Chemical Reaction Engineering*”, Prentice-Hall, New Jersey, p. 51 (2000)

Gary, J. H, Handwerk. “*Petroleum Refining: Technology and Economics*”, 3rd Ed., Dekker, New York, pp. 1-31 y 125-131 (1994).

González, F., “*Ingeniería conceptual: Ultra Low Sulfur Diesel*”, PDVSA, Diciembre (2001).

Grafeo, Saverio A. “*Modelaje de la reacción de HDN de la piridina con catalizadores promovidos por Sulfuro de Moligdeno*”. Trabajo de grado presentado ante la ilustre Universidad Simón Bolívar. Sartanejas – Baruta (1998).

Girgis, M. J. Y B. C. Gates, “*Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-pressure Catalytic Hydroprocessing*”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 2021-2058 (1991).

Gultekin S., M. Khaleeq y M. A. Al-Saleh, “*Kinetics of hydrodenitrogenation of quinoline in the presence of H₂S, H₂O and NH₃ using an integral flow reactor*”, *The Chemical Engineering Journal*, 46, 79-89 (1991).

Gutierrez, César E. “*Modelaje y simulación de columnas de absorción y despojamiento para el hidrotratamiento de diesel*”. PDVSA – Intevep (2004)

Ho T. C., “Hydrodenitrogenation Catalysis”, Catal. Rev.- Sci. Eng., 30 (1) 117-160 (1988).

Houlla M., D. H. Broderick, A. V. Sapre, N. K. Nag, V. H. J de Beer, B. C. Gates y H. Kwart, “Hydrodesulfurization of methyl-Substituted Dibenzothiophenes Catalyzed by sulfided CoMo/Al₂O₃”, Journal of Catalysis, 61, 523-527 (1980)

Ishigaki S. Y S. Goto, “Vapor-phase kinetics and its contribution to global three-phase reaction rate in hydrogenation of 1-methylnaphthalene”, Catalysis Today, 48, 31-40 (1999).

Jiménez, Gerardo. “Cinética de procesos de hidrodesulfurización profunda de diesel”. PDVSA – Intevep (2001).

Kaztelan S., T. Des Courieres y M. Breysse, “Hydrogenation of Petroleum distillates: industrial aspects”, Catalysis Today, 10, 433-445 (1991).

Koltai T., M. Macaud, A. Guevara, E. Schulz, M Lemaire, R. Bacaud y M. Vrinat, “Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkyl dibenzothiophenes”, Applied Catalysis, 231, 253-261 (2002)

Korre S. C. Y M. T. Klein , “Development of temperature-independent quantitative structure/reactivity relationships for metal and acid-catalyzed reactions”, Catalysis Today, 31, 79-91 (1996)

Korsten H. Y U. Hoffmann, “Three-Phase Reactor Model for Hydrotreating in Pilot Trickle-bed Reactors”, AIChE Journal, 42 (5), 1350-1360 (1996).

Landau M. V., “Deep Hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils”, Catalysis Today, 36, 393-429 (1997).

Larrubia M. A., A. Gutierrez- Alejandro, J. Ramírez y G. Busca, “*A FT-IR study of the adsorption of indole, carbazole, benzothiophene, dibenzothiophene and 4,6-dibenzothiophene over solid adsorbents and catalysts*”, Applied catalysis A: General, 224, 167-178 (2002).

Marroquín-Sánchez g., J. Ancheyta-Juárez, A. Ramírez-Zuñiga y E. Farfán-Torres, “*Effect of Crude Oil Properties on the hydrodesulfurization of Middle Distillates over NiMo and CoMo catalysts*”, Energy & Fuels, 15, 1213-1219 (2001).

Miller J. T y M. F. Hineman, “*Non, First-Order Hydrodenitrogenation kinetics of Quinoline*”, Journal of Catalysis, 85, 117-126 (1984)

“*Manual Básico de Hidrotratamiento*“. PDVSA – Intevep (1990)

Moya, Alberto. “*Métodos para el ajuste de parámetros cinéticos*”. PDVSA – Intevep (2003)

Peña L., Carolina. “*Efecto del contenido de nitrógeno en el proceso de hidrodesulfurización de diesel*”. PDVSA – Intevep (2002)

Perot G., “*The reactions involved in hydrodenitrogenation*”, Catalysis Today, 39, 89-98 (1997).

Shah, Y. T., “*Gas-Liquid-Solid Reactor Design*”, McGraw-Hill, New York, pp. 12-13 (1979).

Satterfield Ch. N. Y S. H. Yang, “*Catalytic Hydrodenitrogenation of Quinoline in a Trickle-bed Reactor. Comparison with Vapor Phase reaction*”, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23, 11-19 (1984)}

Takatsuka T, S. Inoue y Y. Wada, “*Deep hydrodesulfurization process for diesel oil*”, Catalysis Today, 39, 69-75 (1997).

Thomas, Charles L., “*Catalytic Processes and Proven catalysts*”, Academic Press, New York, pp. 3-7 (1970).

Turaga, U.T., “*MCM-41 as Support for Deep Desulfurization Catalyst*”. A research proposal in Fuel Science for Ph.D. for Candidacy Examination. Fuel Science Program. Department of Energy and Geo-Environmental Engineering. The Pennsylvania State University (2000).

Xiaoling Ma, K. Sakkanishi e I. Mochida, “*Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Diesel Fuel*”, Ind. Eng. Chem. Res., 33, 218-222 (1994).

Zeuthen P., Kim G. Knudsen y D. D. Whitehurst, “*Organic Nitrogen Compounds in gas oil blends, their hydrotreated products and the importance to hydrotreatment*”, Catalysis Today, 65, 307-314 (2001)

Páginas web consultadas:

✓ Proceso de hidrotratamiento

(1) <http://www.coiim.es/enla/Industria/prochidrotratam.htm>

✓ Catalisis heterogenea:

(2) <http://www.mineranet.com.ar/catalizadores.asp>

✓ Procesos de Simulación

(3) <http://www.geocities.com/CapeCanaveral/Hangar/4520/sim1.html>

✓ Normas ASTM:

(5) <http://www.astm.org>

✓ Normas EPA:

(6) <http://www.epa.gov/oar>

✓ Algoritmos Genéticos:

(7) <http://www.iti.uned.es/superior/quinto/proyectos-IA/Genericos/algoritmosGeneticos>

(8) <http://www.pmsi.fr/gainits.htm>

8. APÉNDICES

APENDICE A: CONDICIONES DE OPERACIÓN.

Tabla N°8. Condiciones de operación de las corridas realizadas en planta banco.

Catalizador A					
Condiciones	Presión, P (psi)	Temperatura, T (°C)	Velocidad Espacial, LHSV (h ⁻¹)	Relación H ₂ /Carga (V/V)	Consumo de hidrógeno, H ₂ cons (pie ³ /bbl)
C1	750	350	0.5	300	825
C2	750	350	1.0	300	584
C3	750	350	1.5	300	500
C4	750	350	2.0	300	459
C5	600	350	0.5	300	686
C6	600	350	1.0	300	484
C7	600	350	1.5	300	393
C8	600	350	2.0	300	355
C9	600	300	1.0	300	332
C10	600	300	1.5	300	314
C11	500	300	1.0	300	332
C12	500	300	1.5	300	314
C13	500	300	2.0	300	301

APENDICE B: PROPIEDADES DE LA CARGA

Tabla N°9. Datos de la destilación simulada ASTM D2887.

Corte	Punto de ebullición, Pe (°C)
IBP	72
5%	126
10%	160
20%	196
30%	225
40%	246
50%	264
60%	283
70%	302
80%	321
90%	347
95%	369
FBP	427

Tabla N°10. Distribución de los compuestos aromáticos en la carga.

Grupo de Compuestos	Porcentaje en peso, %pa (adim)
<i>Monoaromáticos</i>	21,8
<i>Diaromáticos</i>	7,7
<i>Triaromáticos</i>	2,7
Total	32,2

Tabla N°11. Distribución de los compuestos sulfurados y nitrogenados en la carga.

Grupo de Compuestos	Ppm presentes de compuesto
<i>Grupo 0</i>	1587
<i>Grupo I</i>	2050
<i>Grupo II</i>	5248
<i>Grupo III</i>	1400
<i>Grupo IV</i>	2932
Azufre Total	13217
Nitrógeno total	349

Tabla N°12. Algunas propiedades de la carga.

Propiedades	Valores
Azufre, ppm	13217
Nitrógeno total, ppm	349
Nitrógeno básico, ppm	144
Carbono, %p	86,96
Hidrógeno, %p	11,9
Oxígeno, %p	<0,5
Mercaptanos, ppm	47
Densidad, g/cm³	0,8504
Gravedad API	34,9
Color D1500	8
Indice de Cetano ASTM D976-91	45,6
Número de Bromo	11,6

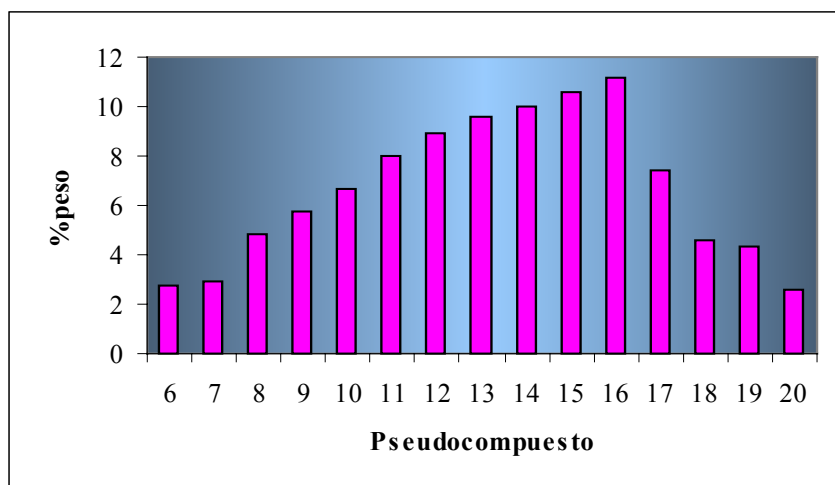


Figura N°40. Distribución de los pseudocompuestos en la carga.

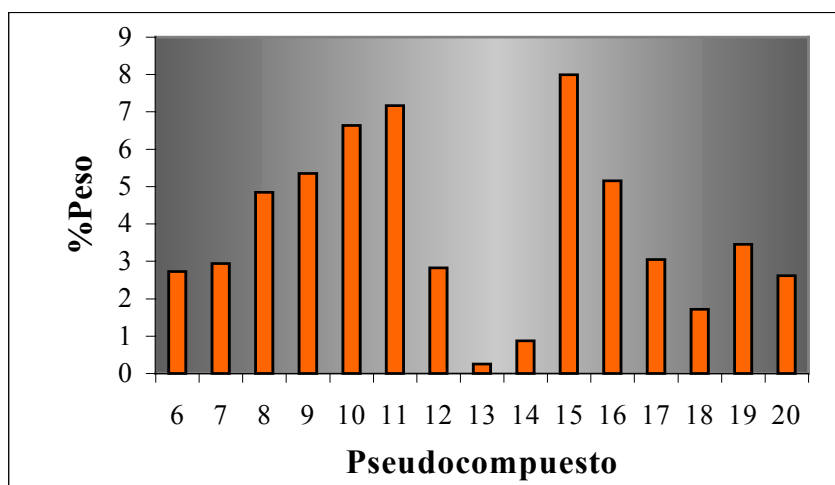


Figura N°41. Distribución de parafinas en la carga según los pseudocompuestos.

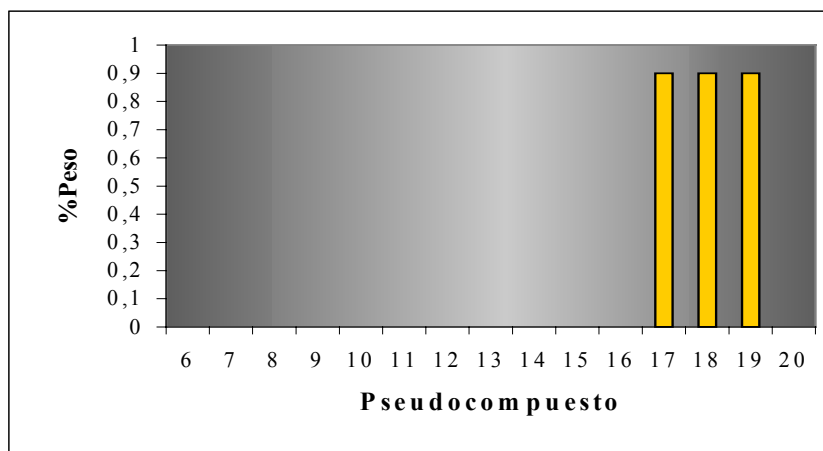


Figura N°42. Distribución de triaromáticos en la carga según los pseudocompuestos.

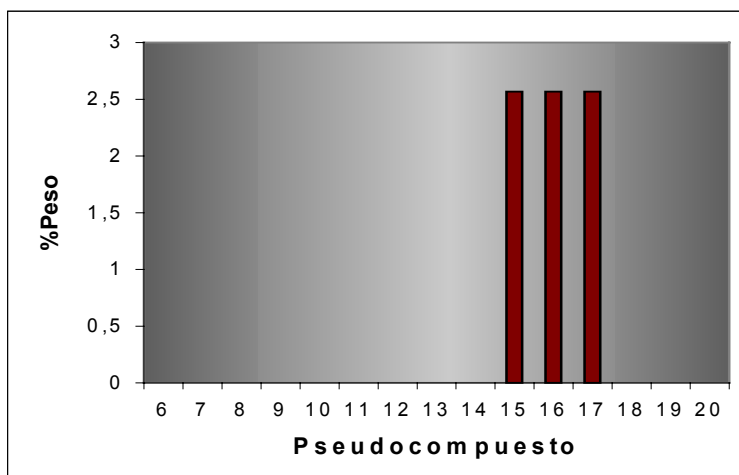


Figura N°43. Distribución de diaromáticos en la carga según los pseudocompuestos.

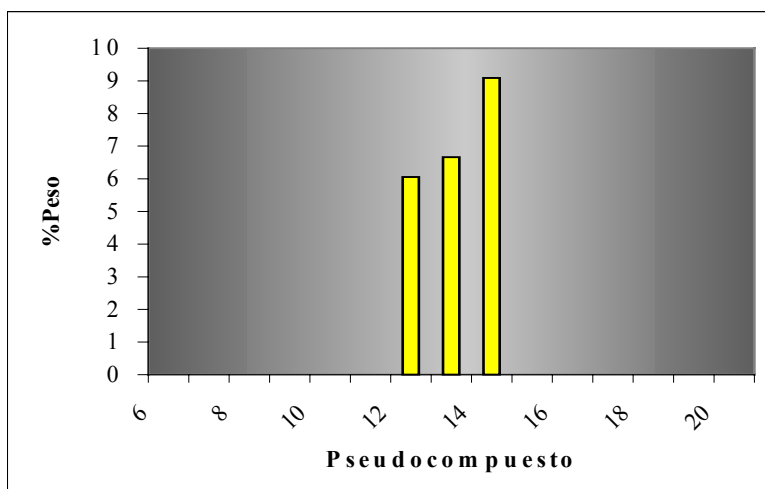


Figura N°44. Distribución de monoaromáticos en la carga según los pseudocompuestos.

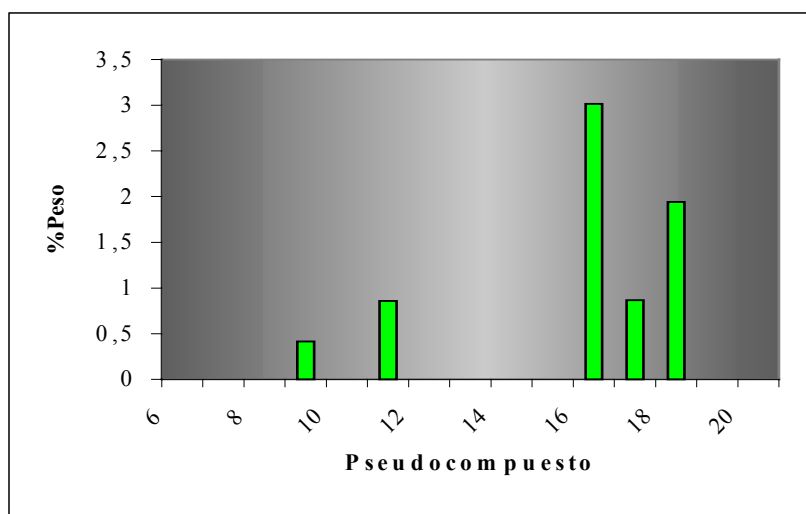


Figura N°45. Distribución de los compuestos sulfurados en la carga según los pseudocompuestos.

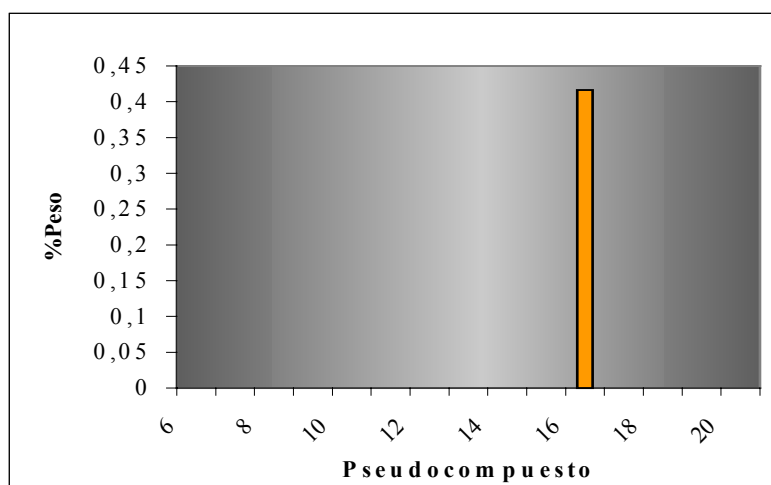


Figura N°46. Distribución de los nitrogenados en la carga según los pseudocompuestos.

APÉNDICE C: Ecuaciones de los Porcentajes de Error

1. Porcentaje de error

$$\%error = \pm \left| \frac{(Ve - Vt)}{Ve} \right| * 100$$

Donde:

%error: porcentaje de error

Ve: valor experimental de la variable

Vt: valor teórico de la variable

Según cada uno de los grupos de reacción, y basados en la ecuación anterior, el porcentaje de error para cada uno de los grupos de reacción, fue definido de la siguiente manera:

- Reacciones de HDS

$$\%errorHDS = \pm \left| \frac{(\%HDS_e - \%HDS_t)}{\%HDS_e} \right| * 100$$

Donde:

%HDS_e: Porcentaje de hidrodesulfurización experimental, (adim)

%HDS_t: Porcentaje de hidrodesulfurización teórico, (adim)

- Reacción de HDN

$$\%errorHDN = \pm \left| \frac{(\%HDN_e - \%HDN_t)}{\%HDN_e} \right| * 100$$

Donde:

%HDN_e: Porcentaje de hidrodesnitrogenación experimental, (adim)

%HDN_t: Porcentaje de hidrodesnitrogenación teórico, (adim)

- Reacciones de HDA

$$\%errorHDA = \pm \left| \frac{(\%pe - \%pt)}{\%pe} \right| * 100$$

Donde:

%HDAe: Porcentaje de hidrodesaromatización experimental, (adim)

%HDAte: Porcentaje de hidrodesaromatización teórico, (adim)

- Error Global

$$\%errorGlobal = \pm \left| \frac{\%errorHDS + \%errorHDN + \%errorHDA}{3} \right|$$

APÉNDICE D: Comparación entre la Gasolina y el Diesel.

Tabla N°13. Diferencias entre la Gasolina y el Diesel

Propiedades	Gasolina	Diesel
API	50-75	25-35
Rango de Destilación (1)	30-225	250-370
Número de Carbonos	(05-10)	(12-30)

Tabla N°14. Diferencias entre motor Diesel y motor de Gasolina

Propiedades	Gasolina	Diesel
Relación de Compresión	8:1-12:1	14:1- 25:1
Forma de Inyección	Junto con el aire	Posterior al aire
Tipo de Inyección	Directa o por carburador	Directa
Ignición	Por bujía	Por compresión
Consumo	Alto	Bajo

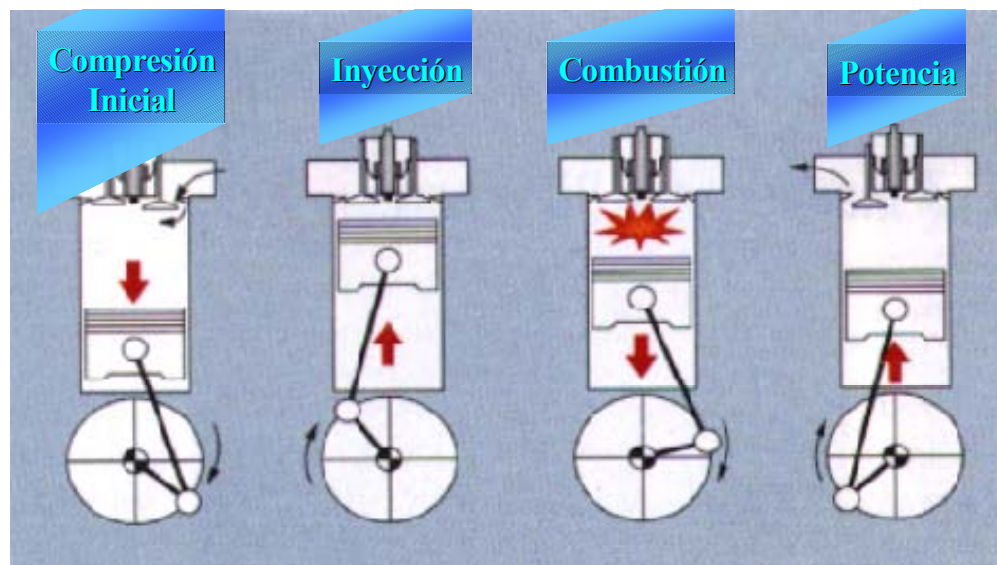


Figura N°47. Esquema del encendido por compresión de un motor diesel

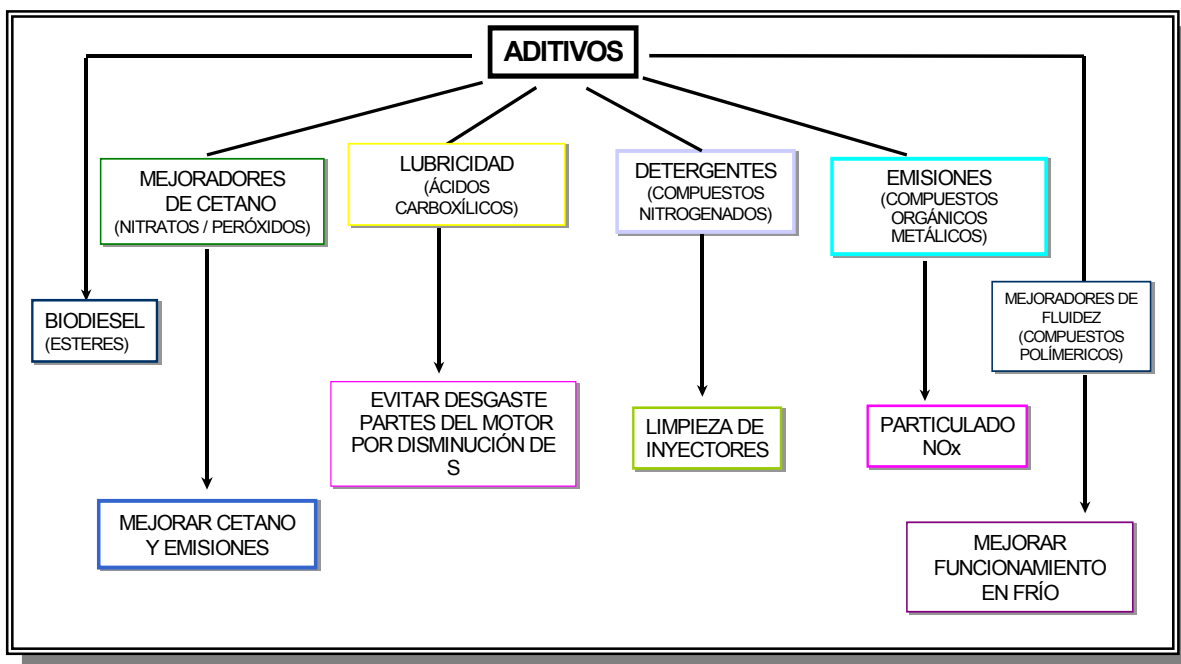


Figura N°48. Algunos aditivos para el mejoramiento del combustible diesel

APÉNDICE E: Valores estándar de las propiedades del combustible Diesel.

- **La curva de destilación (ASTM D-86 / Covenin 850).**

- ✓ Parámetro de volatilidad. Afecta la facilidad de encendido, escape de humo y formación de depósito
- ✓ Es determinante de la tendencia del combustible a formar vapores potencialmente explosivos.

90% volumen recuperado, 360 °C máximo
--

- **La Viscosidad (ASTM D-445/Covenin 424).**

- ✓ Las variaciones en la viscosidad pueden afectar el desempeño del producto en los sistemas de inyección de combustible.
- ✓ Una baja viscosidad puede ocasionar un desgaste excesivo de la bomba de inyección y una pérdida por goteo en el inyector.
- ✓ Una alta viscosidad puede resultar en dificultades de bombeo y daño en los filtros.
- ✓ Afecta la correcta atomización del Diesel y la lubricación del sistema de combustible.

- **El número de cetano (ASTM D-613 / Covenin 1134).**

- ✓ Medida de la calidad de encendido de un combustible diesel, la homogeneidad durante la combustión y las emisiones
- ✓ El número de cetano es definido como el porcentaje en volumen de n-hexadecano y α -metilnaftaleno que da el mismo tiempo de retardo en el encendido que la muestra problema. Por ejemplo, una muestra con un número de cetano de 40 tiene un desempeño similar que una mezcla de 40% de n-hexadecano y 60% de α -metilnaftaleno.
- ✓ Los combustibles con elevado número de cetano, presentan la propiedad de un encendido mas fácil.
- ✓ El número mínimo de cetano es 43 (Diesel liviano)

- **Índice de cetano (ASTM D-976)**

- ✓ El Índice de cetano es un valor obtenido por cálculos matemáticos a partir de otras propiedades del Diesel y que se correlaciona aproximadamente con el Número de Cetano obtenido a partir de las pruebas en el Motor CFR.
- ✓ Existen correlaciones para calcular el Índice de Cetano a partir de diversas variables, a saber se tiene:
 - Temperatura Media de Ebullición del Destilado
 - Punto de Anilina y
 - Factor de Caracterización (KUOP).

Índice de cetano: mínimo 40 (Mercado Exportación)

- **Contenido de Azufre (ASTM D-2622/Covenin 1133)**

- ✓ Emisiones: Formación de óxido de azufre en presencia de agua produce ácido sulfúrico.
- ✓ Esta propiedad en el diesel tiene efectos como la corrosión en la cámara de combustión, válvulas y cojinetes.
- ✓ Desgasta el motor y produce la formación de depósitos, lo cual varía de acuerdo a las condiciones de operación.

Debido a lo riguroso que se han convertido las políticas ambientales a nivel mundial, hoy en día se ejerce un alto control sobre el contenido de azufre y la emisión de gases contaminantes.

Contenido de azufre, %(p/p) : máximo 0,5 (Mercado Nacional)

- **El color (ASTM D-1500/Covenin 890).**

- ✓ Determina apariencia del combustible

Color máximo: 2

- **El punto de fluidez (ASTM D-97/Covenin 877).**

- ✓ Afecta la operabilidad del motor a baja temperatura.
- ✓ Es importante para la venta, almacenaje y transporte del combustible.

- **La temperatura de inflamación (ASTM D-93/Covenin 425).**

- ✓ Determina seguridad en el manejo y empleo. No está relacionado directamente con el desempeño del motor
- ✓ Contaminación propia del combustible.

Punto de inflamación, °C: mínimo 60

- **La retención de agua y los sedimentos en suspensión (ASTM D-1796/Covenin 422).**

- ✓ Efectos: depósitos en filtros, inyectores, válvulas y sobre la cámara de combustión
- ✓ Contaminación durante el transporte o almacenamiento
- ✓ Se considera un parámetro importante en la venta e intercambio de combustibles.

Agua y sedimentos, %(V/V): máximo 0,10

- **El contenido de cenizas (ASTM D-482/Covenin 2900).**

- ✓ Pueden causar daño a sistema de inyección y causar depósitos en la cámara de combustión.

Contenido de Cenizas (%p/p): Máximo 0,01

- **La corrosión a la lámina de cobre (ASTM D-130/Covenin 872).**

- ✓ Establece el ataque potencial sobre los metales.
- ✓ Impacta en el deterioro de piezas metálicas del motor.

Corrosión a la lámina de cobre, 3 horas a 50°C: máximo 2

- **El carbono conradson (ASTM D-189/Covenin 879).**

- ✓ Mide la tendencia del combustible a la formación de carbón. Puede relacionarse con la formación de depósitos.

Residuo de Carbono Conradson (%p/p): Máximo 0,15