



18
24

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

FALLA DE ORIGEN

"DESARROLLO DE UN MODELO MATEMÁTICO PARA
LA PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE
CATALIZADORES PARA EL HIDROTRATAMIENTO DE
CORTES INTERMEDIOS DEL PETRÓLEO (DIESEL).

SEMINARIO DE TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A N :

JUAN CARLOS HERNÁNDEZ SILVA

U N A M
ZARAGOZA



LO HUMANO
ES
DE NUESTRA DEPENDENCIA

ASESOR EXTERNO: I.O. TOMAS ALBERTO BELTRAN OVIEDO

ASESOR INTERNO: I.O. ESTEBAN MINOR PEREZ

MEXICO, D. F.

SEPTIEMBRE 1995

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES *ZARAGOZA*

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

OF/JU/082/027/95

C. JUAN CARLOS HERNANDEZ SILVA
P R E S E N T E.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

PRESIDENTE: ING. JOSE LUIS MACIAS PEREZ
VOCAL: ING. TOMAS A. BELTRAN OVIEDO
SECRETARIO: ING. LORENZO ROJAS HERNANDEZ
SUPLENTE: ING. ANDRES AQUINO CANCHOLA
SUPLENTE: ING. ESTEBAN MINOR PEREZ

A T E N T A M E N T E

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D.F., 28 de marzo de 1995


ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS
JEFE DE LA CARRERA

Irm.

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

SEMINARIO DE TITILACIÓN



Juan Carlos Hernández Silva

Número de cuenta: 8633799-3

Septiembre de 1995.

ÍNDICE

Resumen.	i
Introducción.	ii
Desarrollo.	
• Fundamentos del Proceso de Hidrodesulfuración (HDS).	1
• Detalles de la Experimentación.	4
• Estrategia Metodológica de la Investigación.	6
• Estudio de Modelos Cinéticos.	8
• Modelos Cinéticos de Hidrodesulfuración e Hidrodenitrogenación.	10
• Desarrollo de Modelos por Medio de Diseños Experimentales.	10
• Metodología de Preparación de los Catalizadores de Hidrodesulfuración.	15
Análisis de Resultados.	
• Análisis de la Varianza para los Modelos Obtenidos en los Diseños Experimentales.	17
• Análisis del Efecto de los Factores.	21
• Análisis del Tamaño del Soporte y Relaciones Atómicas.	22
• Análisis de las Superficies de Respuesta.	24
Conclusiones.	27
Bibliografía.	28
Anexos.	
• Anexo 1: Descripción de Modelos Cinéticos.	
• Anexo 2: Estudio del Tamaño del Soporte y Relaciones Atómicas.	
• Anexo 3: Gráficas de los Resultados Experimentales.	
• Anexo 4: Superficies de Respuestas.	
• Anexo 5: Evaluación de modelos cinéticos	

RESUMEN

En el presente trabajo se realiza un estudio de la actividad catalítica en el Hidrotratamiento (HDT) de cortes intermedios del petróleo, específicamente gasóleo ligero primario para la obtención de diesel condensado, el estudio de la actividad se realiza mediante la evaluación de catalizadores comerciales a condiciones industriales de operación, a nivel planta piloto.

A través del estudio de diferentes modelos cinéticos aplicados a los datos experimentales en el proceso de Hidrotratamiento, se logra un conocimiento del orden de reacción para este tipo de reacciones y es por medio de diseños experimentales que se obtiene una región de operación que maximiza la remoción de contaminantes y muestran las distintas interacciones que existen entre las condiciones de operación, las propiedades del catalizador y del soporte.

El trabajo se dividió en tres partes: la primera de ellas fue el estudio bibliográfico de la cinética de las reacciones de Hidrotratamiento; se trabajo con siete modelos de Hidrodesulfuración (HDS) y dos de Hidrodenitrogenación (HDN), el análisis de dichos modelos permitió establecer un orden de reacción apropiado, que explica la actividad de los catalizadores comerciales.

El análisis de los modelos cinéticos se realizó de la siguiente forma: los modelos se programaron en una hoja de cálculo, para que a diferentes condiciones de operación se encontrara la constante de actividad catalítica; esta constante sirve para calcular la concentración de contaminantes a diferentes condiciones de operación. Con estos resultados se realizan ajustes por medio de mínimos cuadrados, en estos ajustes el coeficiente de regresión es muy importante, ya que en base a él se clasifican y se eligen los modelos que representan más fielmente la Cinética de las reacciones estudiadas.

En la segunda parte se plantean una serie de Diseños Experimentales 2^3 , para encontrar una región que maximice la remoción de azufre, nitrógeno total y nitrógeno básico; por medio del diseño de experimentos se obtienen una serie de modelos de segundo orden que explican el efecto de variables de operación como: temperatura, presión y espacio velocidad, al igual que sus interacciones; los diseños experimentales planteados, también relacionan el efecto que el tamaño del soporte y la relación atómica tienen sobre la actividad del catalizador en la HDS y HDN.

Mediante el estudio del Efecto de los Factores del modelo ajustado, se decide cuales son las interacciones que influyen en la variable de respuesta y por medio de este análisis se determina el tipo de diseño a emplear.

La tercera parte se enfoca a la preparación de catalizadores a nivel laboratorio, aquí se estudian algunas técnicas de impregnación y preparación de soluciones; por medio del estudio de preparación se fabrican dos catalizadores, evaluándolos a nivel planta piloto en las condiciones propuestas con los diseños y con ello comprobar la validez de los modelos. Cabe señalar que el diseño de experimentos es una técnica útil, mediante la cual se puede ahorrar tiempo, recursos y corridas innecesarias en un experimento y por lo tanto debe formar parte integral en la formación profesional de un ingeniero.

INTRODUCCIÓN

La Catálisis como rama de la Cinética Química, se encarga del fenómeno que se presenta en un sistema reaccionante al introducir una sustancia denominada catalizador, que da lugar a un camino alternativo al proceso de transformación química; tal alternativa lleva consigo una modificación en la velocidad de reacción y en la selectividad del proceso a un producto determinado.

El concepto de velocidad de reacción traduce la rapidez con la que en un sistema se produce una transformación química. La reacción química global se lleva a cabo a través de etapas, las cuales en su conjunto constituyen el mecanismo general de la acción catalítica.

La Catálisis involucra una serie de interacciones químicas intermediarias entre los reactivos y el catalizador; de esta manera se obtiene un camino nuevo a la reacción, compuesta por una serie de reacciones elementales. Esta nueva trayectoria de reacción es a menudo más compleja sin embargo, la suma de energías de activación de los pasos elementales es inferior a la energía de activación que se requiere para efectuar la reacción no catalizada.

Actualmente entre los procesos catalíticos más importantes por su volumen de aplicación podemos citar:

- La síntesis de amoníaco.
- La síntesis de ácido sulfúrico.
- La hidrogenación de aceites.
- La desintegración catalítica, la cual aumenta el rendimiento del petróleo en productos ligeros.
- La reformación de gasolinas.
- Los convertidores catalíticos.
- Los procesos de Hidrotratamiento (Hidrodesulfuración HDS, Hidrodenitrogenación HDN, Hidrodemetalización HDM, e Hidroaromatización HDA), empleados para disminuir impurezas del petróleo.

La necesidad de procesar fracciones pesadas derivadas del petróleo, motivada por el precio y la escasez progresiva de las fracciones ligeras empleadas habitualmente como materias primas, ha motivado que el Hidrotratamiento se convierta en uno de los procesos más importantes de la industria de refinación del petróleo.

La Hidrodesulfuración catalítica es el proceso mediante el cual se reduce el contenido de compuestos de azufre presentes en las diferentes fracciones del petróleo, por reacción con hidrógeno en presencia de un catalizador a condiciones de operación convenientes. Además de remover el azufre, se tienen importantes remociones de compuestos de nitrógeno y metales pesados.

Por otra parte, dado que se efectúan reacciones de hidrogenación, se obtienen substanciales incrementos en la calidad de los productos hidrotratados debido a la disminución en el contenido de compuestos insaturados tales como: aromáticos y olefinas. En el proceso de Hidrodesulfuración, los compuestos orgánicos de azufre se convierten en ácido sulfhídrico e hidrocarburos saturados.

La Hidrodesulfuración de los compuestos orgánicos es una reacción exotérmica e irreversible bajo las condiciones de operación empleadas en la industria de la refinación. Temperaturas de 290 a 390 °C y Presiones de 56 a 70 kg/cm².

Actualmente, se ha incrementado el interés por conocer los mecanismos a través de los cuales ocurren las reacciones de Hidrodesnitrogenación (HDN), debido a que compuestos de nitrógeno como: indol y carbazol, envenenan los sitios ácidos de los catalizadores de reformación, Hidrodesintegración y FCC. Así, la remoción del nitrógeno total adquiere importancia significativa.

El nitrógeno está presente en las cargas de alimentación a Hidrot ratamiento en compuestos aromáticos heterocíclicos (difíciles de remover) y en compuestos tales como: aminas alifáticas y nitrilos (fáciles de remover). Para la remoción del nitrógeno de los compuestos órgano nitrogenados heterocíclicos, se requiere la hidrogenación del anillo que contiene el átomo de nitrógeno, antes de que se realice la hidrogenólisis de la unión C-N, con la finalidad de disminuir la energía de activación, de esta manera, habrá mayor facilidad para la ruptura de la unión C-N.

Otra reacción importante, es la Hidrocaromatización (HDA) la cual empieza a tener auge debido a ciertas normas aplicadas en algunos países desarrollados como Suiza y EUA (California) quienes exigen valores menores a 20% volumen, sin embargo muchos refinadores aun no se ponen de acuerdo sobre el impacto real y/o necesidad de invertir esfuerzos en la reducción de estos compuestos.

Los catalizadores de Hidrot ratamiento basados en los sulfuros de los metales de transición de los grupos VIB y VIII, han sido ampliamente utilizados y sus aplicaciones incluyen la HDS y HDN de fracciones ligeras, intermedias y pesadas del petróleo; la creciente necesidad de una eficiente remoción de azufre en las diversas fracciones del petróleo, han hecho de los catalizadores de HDS uno de los grupos más importantes de catalizadores industriales. Estos catalizadores generalmente consisten de molibdeno, soportados en alúmina de alta área superficial, con adición de promotores tales como cobalto o níquel para mejorar la actividad catalítica.

La razón por la cual metales de transición como: fierro, níquel, platino, paladio, etc. sean buenos catalizadores en reacciones que incluyen hidrógeno e hidrocarburos (hidrogenación, deshidrogenación, hidrogenólisis), se debe a que esas moléculas interactúan fácilmente con la superficie de estos metales.

Observándose entonces que existe cierta compatibilidad entre catalizador, reactivos y productos. Para que el fenómeno catalítico ocurra es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se observa en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido.

La Cinética permite interrelacionar concentraciones de componentes, temperaturas, presiones, propiedades del catalizador y con ello establecer la actividad catalítica. El estudio de la actividad catalítica ha sido abordado por investigadores de todo el mundo, la han estudiado en base a compuestos modelo y por medio de correlaciones de datos experimentales. A través de estos estudios se han logrado establecer órdenes de reacción para las reacciones de HDS, HDN y HDA. En este trabajo se parte de los intervalos de orden de reacción reportados y por medio de experimentos diseñados se establecen una serie de modelos que relacionan propiedades de la alimentación, del soporte catalítico y condiciones de operación.

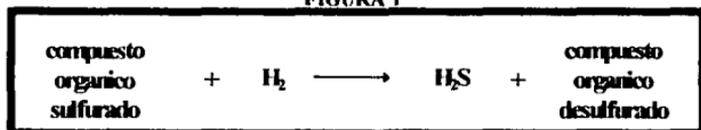
DESARROLLO

FUNDAMENTOS DEL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN (HDS).

La mayoría de las cargas ligeras del petróleo han sido tratadas con hidrógeno en procesos catalíticos para remover azufre. El proceso de la desulfuración de las fracciones ligeras tiene varios objetivos, entre ellos el pretratamiento de las cargas que van al reformador catalítico, para prevenir el envenenamiento por azufre del catalizador de platino y el tratamiento de las gasolinas formadas en la desintegración catalítica, para dulcificar y estabilizar el producto.

La desulfuración de fracciones pesadas del petróleo, da productos que incluyen diesel, aceites para calentamiento y aceites combustibles. Existe un especial incentivo en la remoción de azufre de los combustibles ya que su combustión es la causa principal de contaminación atmosférica por SO_2 . Las reacciones de Hidrodesulfuración (HDS) son de la siguiente forma:

FIGURA 1



En las cargas de las fracciones ligeras del petróleo la tecnología de la desulfuración está establecida y es rutinariamente aplicada, mientras que en cargas pesadas como los residuos y quizás aceites pesados, la tecnología de desulfuración es relativamente nueva, pero evoluciona rápidamente.

TABLA 1
Fracciones de Petróleo

Tipo de fracción	Carga	Rango de Ebullición (°C)
Ligeras	Gasolina ligera	C_2 -80
	Nafta	80-160
	Keroseno	150-230
Pesados	Diesel	170-370
	Residuos	> 380

La tabla [1] muestra que es posible hidrotrotar una gran variedad de fracciones líquidas del petróleo, las cuales deben ser desulfuradas por razones tanto técnicas como ecológicas. Por ejemplo a partir de un cierto nivel de azufre en la gasolina se reduce la efectividad del tetraetilo de plomo, o bien si la nafta contiene azufre, éste envenena al catalizador de platino en el proceso de reformación; dichas tendencias se complementan con las normas de protección ambiental relacionadas con la contaminación por azufre.

Las cargas del petróleo incluyen compuestos que contienen azufre, algunos de éstos se listan en la tabla [2]. Los compuestos están listados en orden decreciente de reactividad en reacciones de HDS; los tioles son muy reactivos, mientras que los tiofenos son menos reactivos. La siguiente es una lista preliminar de las reacciones más importantes que ocurren en el proceso de Hidrodesulfuración (HDS), incluyendo reacciones laterales que influyen en el diseño del proceso.

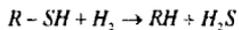
TABLA 2

Ejemplo de algunos compuestos que contienen azufre, en el petróleo.

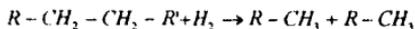
Compuesto	Estructura
Tioles(mercaptanos)	R-SH
Disulfuros	R-S-S-R'
Sulfuros	R-S-R'
Tiofenos	
Benzotiofenos	
Dibenzotiofenos	
Benzonaftotiofenos	

R: Es un radical Orgánico.

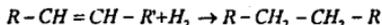
En la red de reacciones de HDS, se incluyen reacciones de hidrogenólisis que resultan del rompimiento de enlaces C-S, por ejemplo:



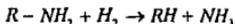
Bajo condiciones industriales también ocurren las reacciones de desintegración, que resultan en el rompimiento de enlaces C-S. Por ejemplo.



La hidrogenación de compuestos insaturados también ocurre:



Otro tipo de reacciones de hidrogenólisis, es la Hidrodenitrógenación:



Reacciones de desintegración pueden tener lugar y producen la reducción de peso molecular. Las reacciones de demetalización son importantes en HDS de cargas residuales. Las reacciones de HDS son virtualmente irreversibles bajo condiciones industriales de reacción, 290 a 390 °C y presiones arriba de 56 kg./cm². Las reacciones son exotérmicas, con calores de reacción del orden de 10 a 20 Kcal por mol de H₂ consumido.

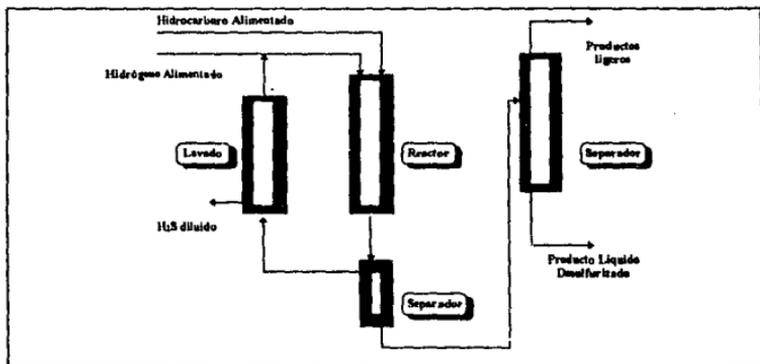
Los catalizadores más aplicados en Hidrodesulfuración son óxidos de cobalto-molibdeno, soportados en alúmina, los cuales son sulfhidrados antes de iniciar la operación. La etapa de sulfhidrado tiene como objetivo básico lograr la actividad óptima en el catalizador de tal forma que se alcancen altos niveles de Hidrotratamiento y se tengan ciclos de operación prolongados. Para lograr esto se requiere convertir los óxidos metálicos de Mo, Ni o Co (estado inactivo) contenidos en el catalizador, a sulfuros metálicos (estado activo).

Estos catalizadores llegan a contener de 10 a 20% peso de los metales totales, se pueden aplicar diferentes composiciones y algunos otros metales promotores como: el níquel o el cobalto. En contraste con los catalizadores de platino o platino-aleación usados en las reformadoras, cuya actividad disminuye en presencia de azufre, los catalizadores de HDS incrementan la actividad cuando la concentración de azufre es alta.

Las formas de los catalizadores son típicamente de extrudados, teniendo dimensiones de 0.75 a 3.0x10³m. Los reactores y las condiciones del proceso empleadas suelen ser las siguientes: el hidrógeno y la fase líquida o gaseosa de la fracción del petróleo son contactadas en un reactor de lecho fijo con catalizador, en donde la fase gaseosa o líquida atraviesan el lecho catalítico. Un diagrama de proceso simplificado se muestra en la figura 2.

FIGURA 2

Diagrama Simplificado del Proceso de Hidrodesulfuración



En donde el Hidrógeno que se obtiene de los productos es recirculado y lavado, los flujos de hidrógeno oscilan entre 2000 a 3000 ft³/Barril de hidrocarburo. Los flujos de la fracción del petróleo dan un paso simple a través del reactor a un determinado espacio velocidad y las condiciones de operación como: temperatura y presión, dependen del nivel deseado para la desulfuración.

El petróleo contiene diferentes compuestos susceptibles de sufrir reacciones de HDS. El azufre puede estar enlazado a un carbono, como en los tioles y disulfuros; o a dos carbonos de grupos alquilos, como en los sulfuros o a dos carbonos de anillos aromáticos, como en el tiofeno y dibenzotiofeno.

El reactor de la figura 2 corresponde a uno de lecho fijo, en el cual la alimentación del hidrocarburo (gaseoso o líquido) se mezcla con una corriente de hidrógeno, pasando la mezcla a través del lecho catalítico en forma descendente.

DETALLES DE LA EXPERIMENTACIÓN

La alimentación para el estudio de Hidrotratamiento fue gasóleo ligero primario, proveniente de la Refinería de Tula, Hidalgo. Con temperatura final de ebullición (TFE) de 367 °C, temperatura inicial de ebullición (TIE) de 189 °C; el resumen de propiedades de la carga se presenta en la tabla [3]. Las propiedades de los catalizadores seleccionados por su utilidad industrial se reportan en la tabla [4], y las condiciones de operación para la etapa de activación (sulfhidración) de los catalizadores en la tabla [5].

TABLA 3
Propiedades de la Carga

PROPIEDADES	DISECI
Índice de Cetano	51
Índice de Refracción a 20 °C	1.4732
Viscosidad, cSt a 40 °C	3.53
Viscosidad, cSt a 100 °C	1.35
Peso Específico @ 20/4 °C	0.8457
Azufre total % peso	1.36
Nitrógeno total ppm	534
Nitrógeno básico ppm	148
TIE, °C	189
TFE, °C	367

Los catalizadores empleados en el estudio, son catalizadores de línea IMP, codificados como: Catalizador Comercial 1, Comercial 2 y Comercial 3.

El Catalizador Comercial 1 es un catalizador elaborado a base de molibdeno, níquel y otros promotores, soportado en gamma alúmina de forma extruida trilobular; cuenta con una definida distribución porosa y un equilibrio perfecto entre el área superficial, volumen de poro y densidad, que lo caracterizan como uno de los más activos, se utiliza en el tratamiento de fracciones ligeras, intermedias y/o pesadas, con selectividad excelente de desnitrogenación por el efecto que imparten sus promotores a las reacciones de hidrogenolisis.

El Catalizador Comercial 2 es un catalizador preparado a base de molibdeno y níquel, soportado en gamma alúmina de forma cilíndrica con población de poro uniforme. Catalizador que por sus propiedades esta considerado entre uno de los más adecuados para el Hidrotratamiento de destilados ligeros e intermedios, con alta selectividad en reacciones de desnitrogenación.

El Catalizador Comercial 3 es un catalizador elaborado en base a molibdeno, cobalto y otros promotores, soportado en gamma alumina de forma estruída trilobular, utilizado en la Hidrodesulfuración (HDS) de diesel y gasóleos⁽²³⁾.

Las condiciones de operación durante las etapas de sulfhidración en la evaluación a nivel planta piloto, se listan en la tabla [5].

TABLA 4

Propiedades de los Catalizadores

Catalizador	Comercial 1	Comercial 2	Comercial 3
Forma	extruido trilobular	extruido cilíndrico	extruido trilobular
Tamaño, pulgadas	1/8	1/8	1/10

Propiedades Físicas

Propiedad	Unidades	Método	Comercial 1	Comercial 2	Comercial 3
Diámetro	mm	QA-700*	2.3	3	2.5
Longitud	mm	QA-700*	5.2	9	6.1
Área superficial	m ² /g	D-3663**	204	180	176
Resistencia a la fractura	kg./part	D-4179**	1.71	3.5	7.7
Densidad	g/cm ³	D-4164**	0.69	0.68	0.75

* Método IMP

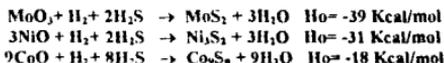
** Método ASTM

TABLA 5
Condiciones de Operación

Variable	Unidades	Etapas					
		Sulfhidración	Evaluación				
Presión	kg./cm ²	56	56				
Temperatura	°C	230	320	330	340	350	360
LHSV	h ⁻¹	3	2.0	2.25		2.5	
Relación	H ₂ /HIC	2215	2500				
Flujo de Hidrógeno*	lt/hr	117	113	127		141	
Flujo de Nafta*	ml/hr	226	-				
Flujo de Diesel*	ml/hr	-	200	225	250		

*Medidos a 20°C y 586 mmHg

En la activación del catalizador, los óxidos metálicos se transforman en sulfuros metálicos de acuerdo a las siguientes reacciones:



Estas reacciones se ven favorecidas con la presencia de ácido sulfhídrico o un agente sulfhidrante que proporcione el azufre necesario para convertir los óxidos metálicos a sulfuros metálicos. El sulfhidrado se debe efectuar en presencia de hidrógeno para favorecer el desplazamiento del oxígeno y formar agua, de

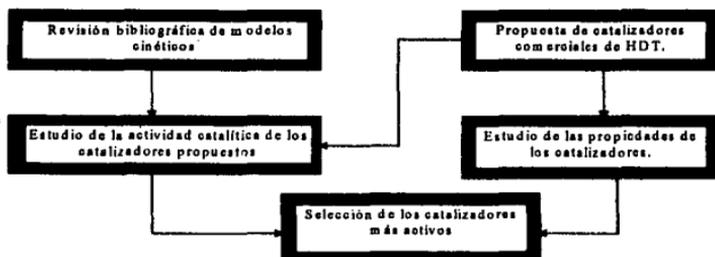
lo contrario la tendencia sería formar óxidos menores o metales puros, los que difícilmente son convertidos a sulfuros metálicos⁽¹⁵⁾.

Durante el sulfhidrado se genera agua y calor, los cuales crean un peligro potencial de daño al catalizador ya que pueden llegar a causar una distribución anómala de los sulfuros metálicos o propiciar una modificación de la estructura del soporte catalítico. La composición química del catalizador determina la cantidad de azufre a depositar. La etapa de sulfhidrado se efectúa a la presión y tipo de cargas típicas de la unidad hidrodesulfuradora. La temperatura en el reactor debe encontrarse en un rango de 260-290 °C; en este rango se asegura la descomposición del agente sulfhidrante y evita el riesgo de desactivación del catalizador por reducción de metales. Para la mayoría de las sulfuraciones en los metales de transición, la energía libre de Gibbs estándar es negativa, lo que favorece la formación de los correspondientes sulfuros⁽¹⁵⁾.

A continuación se presenta la estrategia metodológica de la investigación

FIGURA 3 Estrategia Metodológica de la Investigación

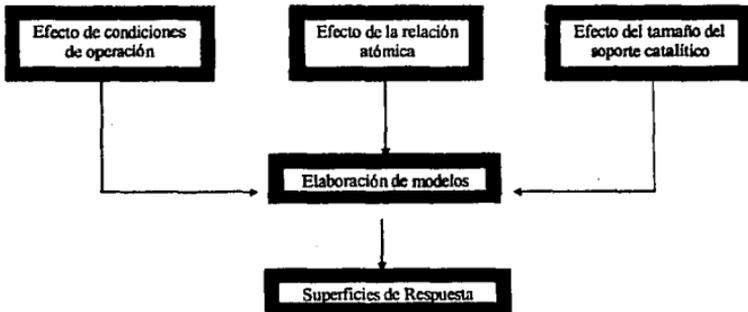
Parte I: Estudio Cinético.



Objetivo: Seleccionar los catalizadores más activos para realizar los diseños experimentales y proponer un orden de reacción apropiado que explique las reacciones de Hidrodesulfuración e Hidrodenitrógenación.

FIGURA 4

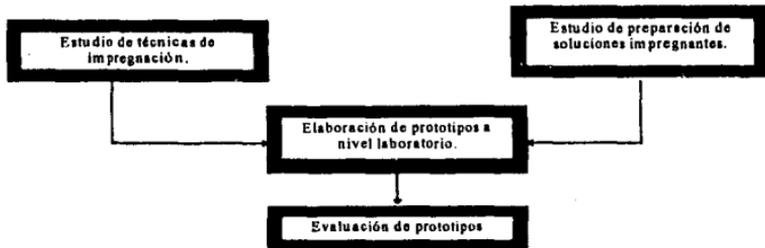
Parte 2: Diseños Experimentales.



Objetivo: Determinación de las condiciones de operación, que maximicen la remoción de contaminantes y las interacciones entre las condiciones de operación y propiedades del catalizador tales como: la relación atómica y tamaño del soporte.

FIGURA 5

Parte 3: Preparación de Prototipos.



Objetivo: Probar la validez de los modelos experimentales.

ESTUDIO DE MODELOS CINÉTICOS

Típicamente la combinación de los datos obtenidos por análisis y aplicados a la termodinámica y/o cinética, reciben tratamientos matemáticos mediante modelos, gracias a los cuales se logra el conocimiento del sistema estudiado y más aún su predictibilidad.

Un modelo debe reflejar en alguna forma los atributos esenciales del sistema que representa el cual puede ser real o hipotético. Los modelos se utilizan para predecir, medir, describir e interpretar el comportamiento de un sistema. Los datos generados en el proceso de Hidrotrotamiento (HDT) de un lecho catalítico se analizan normalmente por una ecuación cinética del tipo:

$$\frac{dC}{dt} = -KC^n \quad (1)$$

Donde:

C= contenido de azufre o nitrógeno en ppm.

t= tiempo de residencia, en horas.

K= constante de actividad a la temperatura T absoluta en K.

n= orden de reacción.

Asumiendo flujo ideal, la solución a la ecuación (1) es:

$$\ln \frac{C_f}{C_p} = \frac{K}{LHSV} \quad \text{para } n=1 \quad (2) \quad \text{y} \quad \frac{1}{C_p^{n-1}} - \frac{1}{C_f^{n-1}} = \frac{(n-1) * K}{LHSV} \quad \text{para } n \neq 1 \quad (3)$$

Donde LHSV es el Espacio Velocidad con unidades de l/t y los subíndices f y p se refieren a la alimentación y al producto respectivamente. Normalmente, la relación de alimentación en unidades comerciales de HDT, se expresa como la velocidad espacial del líquido por hora (LHSV); y se define como el volumen de alimentación/hr /volumen del catalizador. A través de la heurística se ha establecido que las reacciones de Hidrosulfuración (HDS) e Hidrodenitrogenación (HDN) de naftas pueden expresarse por una cinética de orden 1, mientras que la HDS y HDN de aceite cíclico ligero (ACL), gasóleo ligero primario (GLP) y gasóleo pesado de vacío (GPV) pueden ser representados por un orden aparente igual a 1.5 y 1.0 respectivamente. Para $n=1.5$ la ecuación cinética integrada es:

$$\frac{1}{\sqrt{C_p}} - \frac{1}{\sqrt{C_f}} = \frac{K}{2 * LHSV} \quad \text{para } n=1.5 \quad (4)$$

Las ecuaciones 5 y 6 describen el efecto de la temperatura, la presión y el LHSV en el nitrógeno y azufre producto respectivamente.

$$\ln \frac{C_f}{C_p} = \frac{K * P^\beta}{LHSV^\alpha} \quad \text{para } n=1 \quad (5) \quad \text{y} \quad \frac{1}{\sqrt{C_p}} - \frac{1}{\sqrt{C_f}} = \frac{K * P^\beta}{2 * LHSV^\alpha} \quad \text{para } n=1.5 \quad (6)$$

En las reacciones de Hidrotrotamiento es frecuente expresar las conversiones de azufre y nitrógeno como un porcentaje de hidrosulfuración y de hidrodenitrogenación, donde %HDS=(1-Sp/Sc)*100 y %HDN=(1-Np/Nc)*100. La constante de actividad aparente (K), que aparece en las ecuaciones, se describe en términos de Arrhenius de la siguiente forma:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7)$$

Donde K_0 es el factor de frecuencia (con las mismas unidades de K), E es la energía de activación ($J \text{ mol}^{-1}$), R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T es la temperatura absoluta en (K). Los parámetros cinéticos (K_0 y E) y los términos (α y β) pueden determinarse simultáneamente usando técnicas lineales de regresión múltiple. Combinando las ecuaciones 5 y 6 con la ecuación 7 se tiene:

$$\ln(\ln C_f - \ln C_p) = \ln K_0 - \left[\frac{E}{R} \right] \left[\frac{1}{T} \right] - \alpha \ln(LHSV) + \beta \ln P \quad \text{para } n=1 \quad (8)$$

$$\ln\left(\frac{1}{\sqrt{C_f}} - \frac{1}{\sqrt{C_p}}\right) = \ln K_0 - \ln 2 - \left[\frac{E}{R} \right] \left[\frac{1}{R} \right] - \alpha \ln(LHSV) + \beta \ln P \quad \text{para } n=1.5 \quad (9)$$

El exponente α al cual está elevado el espacio velocidad, es una constante que ha sido determinado para un reactor de lecho escurrecido y reportada por varios autores, por ejemplo Henry y Gilbert⁽⁶⁾ sugieren un valor de 2/3 del líquido alimentado, Paraskos⁽¹¹⁾ establece que para el Hidrotreamiento de crudo $\alpha = 0.532$ y 0.922 para HDS y HDN respectivamente; los valores empleados con mayor frecuencia son 0.700 para HDS y 0.639 para HDN. Para el exponente β se recomienda aplicar los siguientes valores 0.780 para HDS y 1.388 para HDN.

El orden de reacción aparente para HDS igual a 1.5, es aceptado como el orden de reacción adecuado, sin embargo se ha demostrado experimentalmente que se llevan a cabo varias reacciones de segundo grado. Curran⁽³⁾ trato de abarcar este problema, asumiendo que se llevan a cabo reacciones paralelas de primer orden, algunas rápidas y otras lentas, realiza su análisis aplicando las siguientes ecuaciones:

$$\frac{C_p}{C_f} = \gamma \exp\left[-\frac{K_1}{LHSV}\right] + (1-\gamma) \exp\left[-\frac{K_2}{LHSV}\right] \quad (10)$$

$$K_1 = K_{10} \exp\left[-\frac{E_1}{RT}\right] \quad (11) \quad \text{y} \quad K_2 = K_{20} \exp\left[-\frac{E_2}{RT}\right] \quad (12)$$

El valor de gamma es hipotético, físicamente representaría la fracción de una de las especies. La ecuación 10, puede modificarse de acuerdo a las condiciones de operación utilizadas, Sok M. Yui⁽²²⁾ modifico la ecuación 10 de la siguiente forma:

$$\frac{C_p}{C_f} = \gamma \exp\left[-\frac{K_1 P^{0.780}}{LHSV^{0.700}}\right] + (1-\gamma) \exp\left[-\frac{K_2 P^{0.780}}{LHSV^{0.700}}\right] \quad (13)$$

La modificación corresponde a las condiciones de operación empleadas, Yui analizó cuatro casos distintos a los que aplicó técnicas de regresión no lineales, en la tabla [6] se presentan sus resultados, mismos que sirven de base para el estudio.

TABLA 6

Parámetros de la Ecuación 10 Modificada por Yui

Parámetros	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
γ	0.2	0.3	0.4	0.5
k_{10}	1.215×10^8	7.095×10^6	1.009×10^6	6.666×10^4
k_{20}	2.920×10^{10}	9.348×10^{10}	1.699×10^{12}	1.303×10^5
E_1 (kJ mol^{-1})	118.8	90.1	78.9	64.5
E_2 (kJ mol^{-1})	125.6	131.3	146.0	67.5

Como Sok M. Yui muchos investigadores han estudiado la cinética de Hidrodesulfuración y han propuesto sus propias correlaciones para predecir concentraciones en los productos ; a continuación se presenta un análisis de siete modelos de HDS y dos para HDN. Con cada uno de los modelos se calcula la actividad de los catalizadores propuestos, posteriormente cada modelo se deja en función del azufre y nitrógeno con ello se realiza un ajuste por medio de mínimos cuadrados y se comparan con los datos originales, a cada modelo se le determina su coeficiente de regresión y en base a los mayores coeficientes, se eligen los modelos que reproducen con mayor fidelidad las reacciones estudiadas.

La tabla [7] muestra el resumen de los modelos cinéticos estudiados, en el anexo No.1 se presentan algunos comentarios sobre la aplicación de cada modelo y la descripción de los parámetros.

TABLA 7
Resumen de Modelos Cinéticos

Clase	Modelo	Clase	Modelo
MS-1	$A_S = \frac{\left[\frac{1}{0.93S_p} - \left(\frac{1}{S_p} \right) \right] * (LHSV)}{K * P * e^{\frac{-E}{RT}}}$	MS-6	$K_S = LHSV \left[\left(\frac{1}{S_p} \right)^{0.5} - \left(\frac{1}{S_f} \right)^{0.5} \right]$
MS-2	$\frac{K}{W * HSV} = \frac{S_p^{(1-n)} - S_f^{(1-n)}}{(n-1)}$	MS-7	$K_0 = \frac{9835}{T} - \log \left\{ \frac{P_H}{V \left(\frac{1}{S_p} - \frac{1}{S_f} \right)} \right\} - 0.11D$
MS-3	$\frac{K}{2LHSV} = \frac{1}{C_p^{(0.5)}} - \frac{1}{C_f^{(0.5)}}$	MN-1	$A_N = \frac{\left[Lr \left(\frac{N_F}{0.93N_p} \right) \right] (LHSV)}{K_N P e^{\frac{-E}{RT}}}$
MS-4	$R = \frac{LHSV}{0.7} \left\{ \frac{1}{S_p^{0.7}} - \frac{1}{S_f^{0.7}} \right\}$	MN-2	$\ln \frac{C_F}{C_P} = \frac{K}{LHSV}$
MS-5	$\log \frac{C_{AO}}{C_{AP}} = Kl^{1/3} LHSV^{2/3} d^{-2/3} r^{1/3}$	MA-1	$\ln \frac{C_F}{C_P} = \frac{K}{LHSV}$

DESARROLLO DE MODELOS POR MEDIO DE DISEÑOS EXPERIMENTALES

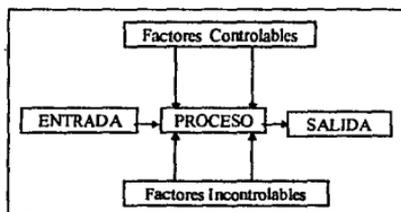
Un experimento diseñado es una prueba o serie de pruebas en las cuales se inducen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema, de manera que sea posible observar e identificar las causas de los cambios en las respuestas de salida. Los métodos de diseño experimental tienen un cometido importante en el desarrollo de procesos y en la depuración de procesos para mejorar el rendimiento; el modelo general de un proceso o sistema, se muestra en la figura 6.

El diseño estadístico de experimentos es el proceso de planear un experimento para obtener datos apropiados, que pueden analizarse mediante métodos estadísticos, con objeto de producir conclusiones válidas y objetivas, los principios básicos en el diseño de experimentos son: obtención de réplicas, aleatorización y análisis por bloques. La réplica se refiere a una repetición del experimento básico, este concepto tiene dos propiedades importantes, en primer lugar permite obtener una estimación del error

experimental: en segundo lugar el uso de réplicas permite calcular una estimación más precisa del efecto de un factor del experimento.

La aleatorización es el hecho de que tanto la asignación del material experimental como el orden en que se realizan las pruebas individuales o ensayos se determinen "aleatoriamente". El análisis por bloques es una técnica que se usa para incrementar la precisión del experimento. Un bloque representa una porción del material experimental homogéneo⁽⁹⁾.

FIGURA 6
Factores Experimentales.



Muchos experimentos se llevan a cabo para estudiar los efectos producidos por dos o más factores y en general los diseños conocidos como factoriales son los más eficientes para este tipo de experimentos; en el diseño factorial se investigan todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores en cada ensayo completo o réplica del experimento. El efecto de un factor es el cambio en la respuesta producida por un cambio en el nivel del factor, los diseños factoriales mayormente utilizados son los diseños 2^k y el 3^k .

El diseño 2^k es particularmente útil en las primeras fases del trabajo experimental, cuando es probable que haya muchos factores por investigar. Conlleva al menor número de corridas con las cuales pueden estudiarse k factores en un diseño factorial completo. Debido a que sólo hay dos niveles para cada factor, debe suponerse que la respuesta es aproximadamente lineal en el intervalo de los niveles elegidos de los factores⁽⁹⁾.

El diseño 3^k consta de k factores con tres niveles cada uno, los tres niveles de los factores pueden referirse como nivel inferior, intermedio y superior. Cada combinación de tratamientos de un diseño 3^k se presenta mediante k dígitos, donde el primero indica el nivel A , el segundo el nivel B ,... y el k ésimo dígito, el nivel del factor k ⁽⁹⁾. Es conveniente utilizar diseños 3^k cuando se requiera modelar una relación multivariable, sin embargo el diseño 3^k no es el medio más rápido o sencillo y los diseños de superficies de respuesta son mejores alternativas. Los diseños 2^k aumentados con puntos centrales, permiten obtener una indicación de curvatura, además de mantener reducidos el tamaño y la complejidad del diseño.

El primer diseño de la serie 2^k es aquel que tiene sólo dos factores, A y B , cada uno con dos niveles. Este diseño se conoce como diseño factorial 2^2 . Arbitrariamente, los niveles del factor pueden llamarse inferior o superior y denotarse por "-1" y "+1" respectivamente. Los diseños factoriales planteados en el trabajo, contienen tres factores controlables y dos niveles en las variables de respuesta (diseño 2^3), los diseños planteados se describen en la tabla [8].

Para cada uno de estos diseños se tiene una sola variable dependiente ($N_{producto}$, N_{costo} o $N_{dificultad}$) que depende de tres variables, x_1 , x_2 , x_3 . La relación entre estas variables se caracteriza por un modelo matemático conocido como ecuación de regresión. El modelo de regresión se ajusta a un conjunto de datos muestrales. En algunos casos se conoce la forma exacta de la relación funcional real $Y = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$ entre

Y y x_1, x_2, \dots, x_k . Sin embargo, en la mayoría de los casos la verdadera relación funcional se desconoce y se debe elegir una función apropiada para aproximar f . Los modelos polinomiales se usan ampliamente para aproximar funciones y determinar qué factores son importantes, cuando intervienen más de una variable de regresión. Por ejemplo en el diseño experimental No.2, la actividad de la reacción química puede depender de la temperatura, la relación atómica y el espacio velocidad. En este caso se requieren al menos tres variables de regresión. El problema general que consiste en ajustar el modelo:

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \sum_k a_k x_k + e \quad (14)$$

se conoce como problema de regresión múltiple. Usualmente, los parámetros desconocidos (a_i) se denominan coeficientes de regresión, el modelo de la ecuación 14 describe un hiperplano en el espacio de k dimensiones de las variables de regresión (k_i).

TABLA 8
Diseños Experimentales

Los diseños pretenden definir el efecto de las variables estudiadas en la remoción de azufre total, nitrógeno total y nitrógeno básico.

Diseño No	Objetivo del diseño	Intervalos		
		Nivel (-1)	Nivel (0)	Nivel (+1)
Diseño 1	Efecto de la presión, temperatura y LHSV.	320 °C	340 °C	360 °C
		56 kg./cm ² 2.0 hr ⁻¹	63 kg./cm ² 2.25 hr ⁻¹	70 kg./cm ² 2.5 hr ⁻¹
Diseño 2	Efecto de la relación atómica Co/Mo, temperatura y LHSV	320 °C	340 °C	360 °C
		Relación 0.4 2.0 hr ⁻¹	Relación 0.5 2.25 hr ⁻¹	Relación 0.6 2.5 hr ⁻¹
Diseño 3	Efecto de la relación atómica Ni/Mo, temperatura y LHSV.	320 °C	340 °C	360 °C
		Relación 0.4 2.0 hr ⁻¹	Relación 0.5 2.25 hr ⁻¹	Relación 0.6 2.5 hr ⁻¹
Diseño 4	Efecto del tamaño de partícula, temperatura y LHSV. En una formulación Co/Mo.	320 °C	340 °C	360 °C
		1/20 pulgadas 2.0 hr ⁻¹	1/15 pulgadas 2.25 hr ⁻¹	1/10 pulgadas 2.5 hr ⁻¹
Diseño 5	Efecto del tamaño de partícula, temperatura y LHSV, en una formulación Ni-Mo.	320 °C	340 °C	360 °C
		1/20 pulgadas 2.0 hr ⁻¹	1/15 pulgadas 2.25 hr ⁻¹	1/10 pulgadas 2.5 hr ⁻¹

*Nivel intermedio que permite eliminar la suposición de tendencia lineal entre los niveles bajo (-1) y alto (+1).

Se utiliza el método de mínimos cuadrados para estimar los coeficientes de regresión. Supongamos que $n > k$ observaciones están disponibles. Sea y_j la j -ésima observación o nivel de la variable x_i . En términos de los datos el modelo es:

$$Y_j = a_0 + a_1x_{1j} + a_2x_{2j} + \sum_k a_k x_{kj} + e_j \quad (15)$$

Hay $p=k+1$ ecuaciones normales, una para cada coeficiente de regresión desconocido. La solución para las ecuaciones normales serán los estimadores de mínimos cuadrados, a_0, a_1, \dots, a_k . Es más sencillo resolver las ecuaciones normales si primero se expresan en notación matricial. El modelo en términos de las observaciones expresado en notación matricial es:

$$Y = Xa + e. \quad (16)$$

En general Y es un vector de respuestas ($nx1$), X es una matriz ($n \times p$) de los niveles de las variables de regresión, a es un vector de coeficientes de regresión ($px1$) y e es un vector de errores aleatorios ($nx1$), los datos para la regresión lineal múltiple se arreglan como la tabla [9].

TABLA 9
Arreglo de los Datos para la Regresión Lineal Múltiple.

Y	X_1	X_2	...	X_k
Y_1	X_{11}	X_{21}	...	X_{k1}
Y_2	X_{12}	X_{22}	...	X_{k2}
...
Y_n	X_{1n}	X_{2n}	...	X_{kn}

Para el diseño experimental No.1 se analiza la actividad catalítica en el proceso de Hidrotratamiento de Diesel, son tres las variables que se estudian: temperatura, presión y LHSV, cada variable se evalúa a dos niveles: bajo y alto, el diseño propuesto es 2^3 , para ejemplificar el arreglo de datos en forma matricial, se escriben los resultados de la respuesta de este diseño en particular, para el azufre en el producto.

En la tabla [10] se emplean las variables "codificadas" +1, -1, normalmente empleadas en los diseños factoriales 2^k , para representar los niveles de los factores. Este arreglo permite resolver con relativa facilidad la ecuación 18, por medio de la cual se determinan los coeficientes del modelo.

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (17)$$

$$a = (X'X)^{-1} X'Y \quad (18)$$

El producto matricial de $X'X$ ofrece la ventaja de ser ortogonal y debido a el arreglo en variables codificadas, garantiza que se obtendrá siempre una matriz identidad, cuyo orden es según los factores que se deseen correlacionar. Como el modelo es la ecuación 17, entonces necesitamos las siguientes columnas:

$$X_0, X_1, X_2, X_3, X_1 X_2, X_1 X_3, X_2 X_3, X_1 X_2 X_3$$

Para evaluar el modelo de la ecuación 15 se necesitan realizar la siguiente multiplicación de matrices: $X'X$ al igual que el producto $X'Y$ para poder obtener el vector de resultados $a = (X'X)^{-1} X'Y$. Los resultados son los siguientes (X' es la matriz transpuesta de X):

TABLA 10
Resultados Experimentales del Azufre Producto para el Diseño 1

Correlación	Interacción	X_1	X_2	X_3	$Y_{n.s.}$
1	(I)	-1	-1	-1	0.2039
2	a	+1	-1	-1	0.0235
3	b	-1	+1	-1	0.1603
4	ab	+1	+1	-1	0.0129
5	c	-1	-1	+1	0.2672
6	ac	+1	-1	+1	0.0344
7	bc	-1	+1	+1	0.2124
8	abc	+1	+1	+1	0.0190

X' es la matriz transpuesta de X .

$$X = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad X'X = \begin{bmatrix} 8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 8 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8 \end{bmatrix} = 8I_8$$

$$X'Y = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0.2059 \\ 0.0235 \\ 0.1603 \\ 0.0129 \\ 0.2672 \\ 0.0344 \\ 0.2124 \\ 0.0190 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.9356 \\ -0.756 \\ -0.1264 \\ 0.1304 \\ 0.0744 \\ -0.0964 \\ -0.014 \\ 0.0044 \end{bmatrix}$$

Debido a que el producto matricial de $X'X$ es una matriz identidad multiplicada por una constante, su inversa será:

$$(X'X)^{-1} = \frac{1}{8}I_8$$

Esta ventaja se obtiene al trabajar con diseños experimentales canónicos y con la ayuda de variables codificadas o reducidas; por último para obtener los coeficientes del modelo experimental se multiplican las siguientes matrices: $a_i = (X'X)^{-1} X'Y$

$$a = (X'X)^{-1} X'Y = \frac{1}{8} \begin{bmatrix} 0.9356 \\ -0.756 \\ -0.1264 \\ 0.1304 \\ 0.0744 \\ -0.0964 \\ -0.014 \\ 0.0044 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.1169 \\ -0.0945 \\ -0.0158 \\ 0.0163 \\ 0.0093 \\ -0.0121 \\ -0.0017 \\ 0.0005 \end{bmatrix} \begin{matrix} X_0 \\ X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_1X_2 \\ X_1X_3 \\ X_2X_3 \\ X_1X_2X_3 \end{matrix}$$

Mediante este procedimiento se determinan los coeficientes para las interacciones de cada modelo, se puede evaluar cualquier tipo de interacción como: interacciones cuadradas, cúbicas.

METODOLOGÍA DE PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACIÓN

Muchos catalizadores se pueden preparar con sólo ejecutar los pasos necesarios para producir una sustancia de gran pureza, los siguientes son los procesos más usados en la preparación de laboratorio de catalizadores sólidos:

1) Catalizadores naturales: como arcillas, bauxitas y tierra de diatomáceas, sometidos a un tratamiento químico y físico para que sean adecuados como catalizadores.

2) Catalizadores calcinados: mediante la descomposición de un compuesto químico termoinestable.

3) Catalizadores impregnados y calcinados: impregnando un portador con la solución concentrada de la sal del catalizador.

4) Catalizadores precipitados: por la precipitación de un material insoluble que después de lavarlo se convierte en un catalizador.

Los catalizadores sólidos soportados, son descritos en forma de tres componentes elementales: fase activa, soporte o portador y el promotor.

La fase activa es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas. Se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas, esta fase activa puede ser muy sensible a la temperatura, por lo cual se requiere un soporte para dispersarla, estabilizarla, incrementar el área superficial y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El soporte denota una sustancia que sirve de sostén al catalizador, es decir, el soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y la que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada. Si la reacción química es suficientemente lenta, o se usan flujos muy rápidos el soporte debe tener resistencia mecánica elevada; si la reacción es llevada a elevadas temperaturas, debe tener resistencia térmica.

La forma física de este soporte también está definida por las condiciones de reacción y puede estar en forma de esferas, extruidos, anillos, mallas, los soportes más usados son: carbón activado, silicatos, aluminosilicatos, sulfato de magnesio y bario, zeolitas, magnesia, titania y otros óxidos retroactivos.

El promotor es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características del catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad.

Se conocen dos tipos de promotores:

1. texturales; los que contribuyen a darle mayor estabilidad a la fase activa
2. electrónicos; los que aumentan la actividad

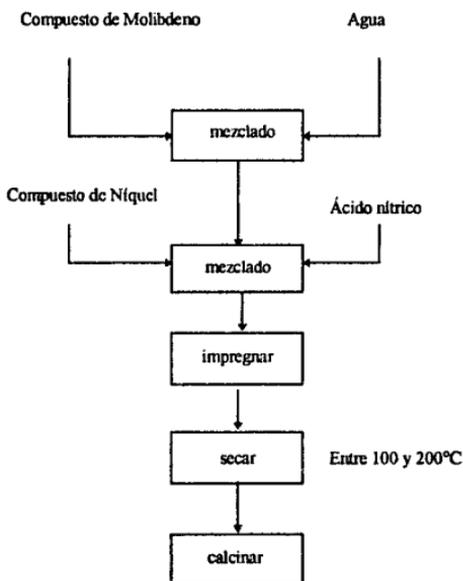
Un catalizador de Hidrodesulfuración (HDS) se encuentra constituido generalmente por las siguientes partes:

- Metales activos
- Promotores catalíticos
- Aditivos
- Soporte

El procedimiento de preparación se realiza en etapas, la primera etapa es la preparación de la solución impregnante, en esta etapa se obtiene la solución con la concentración deseada. La segunda etapa consiste en la integración de los metales y se puede efectuar por medio de impregnación de una solución acuosa. La solución se prepara en medio ácido; a partir de heptamolibdato de amonio-nitrato de níquel (para el catalizador A) y heptamolibdato de amonio-nitrato de cobalto (para el catalizador B). Una vez realizada la solución, esta se impregna sobre el soporte y se somete a secado (100-200 °C), por último el material impregnado y seco se calcina en atmósfera oxidante. El siguiente es el diagrama de flujo de la preparación:

FIGURA 7

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.



ANÁLISIS DE RESULTADOS

ANÁLISIS DE LA VARIANZA PARA LOS MODELOS OBTENIDOS EN LOS DISEÑOS EXPERIMENTALES

La tabla [7] presenta los modelos cinéticos utilizados en la investigación, son siete modelos para evaluar la actividad catalítica a la HDS y dos modelos para la HDN de nitrógeno total, los intervalos de reacción para HDS son de 1.1 a 2.0 en Hidrodesulfuración y el orden de reacción para Hidrodenitrógenación es igual a la unidad; el análisis de cada modelo se realiza mediante la tabla [11], de la siguiente forma:

La tabla [11] (Anexo No.5) es una hoja de calculo constituida por las columnas de Temperatura °C, Sp % peso, Nt ppm, Arom. % peso, viscosidad y LHSV (se encuentra en el anexo 2) en las cuales se suministran los resultados experimentales y en las columnas de K:HDS-1 hasta K:HDS-7 y K:HDN-1, K:HDN-2, se programaron las fórmulas de cada uno de los modelos de las tablas [7] y [8], en estas columnas se calcula el valor de las respectivas constantes de actividad catalítica(K); una vez que se calcula la K, cada uno de los modelos se dejan en función del azufre producto y nitrógeno total.

Con la temperatura y las respectivas constantes de actividad catalítica se realiza un ajuste por medio de mínimos cuadrados, se suministran las temperaturas a las que se desea calcular la concentración del azufre producto o del nitrógeno total, a través de los datos generados en esta predicción se obtienen la pendiente, ordenada al origen y el coeficiente de regresión de cada modelo.

La tabla [11] se utiliza para evaluar cada uno de los catalizadores estudiados, modificando en la hoja de trabajo las propiedades del catalizador, las condiciones de operación y el orden de reacción. El análisis del orden de reacción se hizo en el intervalo de 1.1 hasta 2.0 en incrementos de 0.1, con ello se observo la variación en los coeficientes de regresión, la tabla [11] nos muestra los coeficientes con mayor ajuste y el orden con que se obtuvieron; por ejemplo el modelo K:HDS-4 presenta un ajuste del 99.923% con un orden de reacción de 1.7, mediante este modelo se efectúa el estudio del efecto del tamaño del soporte y la relación atómica sobre el azufre producto, nitrógeno total y nitrógeno básico, resultados que aparecen en el anexo No.2.

Para el diseño de las superficies de respuesta, al desconocer la relación que existe entre las variables de respuesta y las condiciones de operación, o propiedades del soporte; se propone en una primera instancia un diseño 2³ con todas las interacciones posibles. las interacciones estudiadas son las siguientes: Efecto A, B, C, AB, AC, BC, AA, BB y el efecto CC. En la tabla [12] se presenta el análisis de varianza para cada modelo y sus respectivos efectos.

TABLA 12
Análisis de la Varianza para los Modelos

Efecto	Distúo		
	Sp	Nt	Nb
A: temperatura	0.0000	0.0000	0.0000
B: presión	0.0188	0.0000	0.0000
C: LHSV	0.0243	0.0000	0.0000
AB	0.2896	1.0000	0.6569
AC	0.1343	0.0208	0.0310
BC	0.6853	0.3901	0.3863
AA	0.0001	0.0000	0.0000
BB	0.6658	0.6964	0.6583
CC	0.5271	0.3435	0.3216
r²	0.9911	0.9994	0.9994

tabla 12 continuación..

Efecto	Diseño 3			Diseño 4	
	Sp	Nt	Nb	Sp	Nt
A: temperatura	0.0075	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000
B :relación	0.0619	0.0301	0.6932	0.0548	0.2737
C: LHSV	0.0874	0.0231	0.0001	0.0939	0.1717
AB	0.9338	0.0920	0.4826	0.3766	0.0134
AC	0.3315	0.0603	0.0286	0.5282	0.4598
BC	0.2071	0.0917	0.9565	0.8840	0.9872
AA	0.1273	0.4122	0.0001	0.0356	0.0411
BB	0.9837	0.5792	0.0132	0.8770	0.0433
CC	0.7476	0.6564	0.3611	0.5289	0.4851
r²	0.8396	0.9388	0.9982	0.9612	0.9754

Efecto	Diseño 1			Diseño 5		
	Sp	Nt	Nb	Sp	Nt	Nb
A: temperatura	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
B: tamaño	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.6144
C: LHSV	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
AB	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
AC	0.0000	0.0000	0.0005	0.0000	0.0001	0.0001
BC	0.0184	0.0498	0.0312	0.0104	0.1079	0.4048
AA	0.9896	0.9935	0.8794	0.8380	0.8347	0.9339
BB	0.9864	0.9941	0.8794	0.8380	0.8347	0.9337
CC	0.9832	0.9931	0.8794	0.8380	0.8347	0.9337
r²	0.9998	0.9999	0.9999	0.9999	0.9997	0.9997

Los valores reportados en la tabla [12] son los resultados del nivel de confianza, el nivel de confiabilidad es del 95%, por esta razón todos los valores de la tabla que sean menores a 0.05 serán representativos y aquellos que sobrepasen tal valor no representan un efecto significativo en la variable de respuesta. Las interacciones AA, BB y CC en todos los modelos excepto en la interacción AA (temperatura cuadrada), para los diseños 1 y 3; tienen valores mayores al nivel de confianza seleccionada por lo tanto no producen un efecto significativo, por lo tanto se eliminan dichas interacciones y se modifica el experimento; la modificación efectuada toma en cuenta las siguientes interacciones: Efecto A, B, AB, C, AC, BC, y ABC este modelo representa los vértices de un cubo.

TABLA 13
Variables Reducidas de Cada Diseño Experimental

Variable	Diseño 1	Diseño 2	Diseño 3	Diseño 4	Diseño 5
X₁	$\frac{(T - 340)}{20}$	$\frac{(T - 340)}{20}$	$\frac{(T - 340)}{20}$	$\frac{(T - 340)}{20}$	$\frac{(T - 340)}{20}$
X₂	$\frac{(P - 63)}{7}$	$\frac{(Rel - 0.5)}{0.1}$	$\frac{(Rel - 0.5)}{0.1}$	$\frac{(Tam - \frac{1}{15})}{0.025}$	$\frac{(Tam - \frac{1}{15})}{0.025}$
X₃	$\frac{(LHSV - 2.25)}{0.25}$	$\frac{(LHSV - 2.25)}{0.25}$	$\frac{(LHSV - 2.25)}{0.25}$	$\frac{(LHSV - 2.25)}{0.25}$	$\frac{(LHSV - 2.25)}{0.25}$

Las variables son reducidas para forzar la ortogonalidad, esta reducción permite que el ajuste sea más exacto, dado que se eliminan posibles desviaciones que se presentan al aplicar mínimos cuadrados. Las siguientes son las variables reducidas para cada diseño experimental

Una vez que se hace la reducción de variables se aplica una regresión no lineal, y se obtienen una serie de polinomios de la forma:

$$y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3$$

En cada uno de los diseños se hacen tres regresiones, para el azufre producto, nitrógeno total, y para el nitrógeno básico, los polinomios que se obtienen dependen de las variables en estudio, en seguida se presentan los coeficientes de cada uno de los diseños experimentales, obtenidos por regresión múltiple. Por ejemplo para el diseño 1, se tiene el siguiente polinomio (para su uso, convertir las condiciones de operación en variables reducidas +1 y -1, de acuerdo a la tabla [13]).

$$S_p = 0.1169 - 0.0945X_1 - 0.0158X_2 + 0.0093X_3 + 0.0163X_1X_2 - 0.0121X_1X_3 - 0.0017X_2X_3 + 0.0005X_1X_2X_3$$

TABLA 14

Coefficientes para los Distintos Diseños Experimentales

Variable Reducida			Interacción	Diseño1		
X ₁	X ₂	X ₃		Sp	Nt	Nb
-1	-1	-1	I	0.1169	130.23	41.428
+1	-1	-1	a	-0.0945	-58.35	-17.838
-1	+1	-1	b	-0.0158	-9.1275	-2.7937
+1	+1	-1	ab	0.0093	0.0125	-0.0962
-1	-1	+1	c	0.0163	8.155	2.4762
+1	-1	+1	ac	-0.0121	-2.175	-0.5812
-1	+1	+1	bc	-0.0017	-0.6525	-0.1962
+1	+1	+1	abc	0.0005	-0.4625	-0.1487
r ²				1.0000	1.0000	1.0000

Variable Reducida			Interacción	Diseño2		Diseño3		
X ₁	X ₂	X ₃		Sp	Nt	Sp	Nt	Nb
-1	-1	-1	I	0.2376	384.85	0.3297	397.75	107.54
+1	-1	-1	a	-0.1402	-73.55	-0.1870	-65.35	-29.672
-1	+1	-1	b	-0.0403	34.65	0.0055	-16.775	4.7675
+1	+1	-1	ab	0.0471	-2.55	-0.0029	-7.275	9.205
-1	-1	+1	c	0.0273	13.075	0.0327	12.375	3.2875
+1	-1	+1	ac	-0.0115	5.475	-0.0114	5.075	2.14
-1	+1	+1	bc	-0.0016	-2.575	0.0002	1.15	-0.045
+1	+1	+1	abc	0.0025	0.925	7.5x10 ⁻³	0.25	-0.5025
r ²				1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

Tabla 14 continuación...

Variable Reducida			Interacción	Diseño I			Diseño S		
X ₁	X ₂	X ₃		Sp	Nt	Nb	Sp	Nb	Nt
-1	-1	-1	1	0.1138	153.63	45.516	0.3661	408.85	100.13
+1	-1	-1	a	-0.0874	-56.162	-20.638	-0.1767	-44.45	-22.071
-1	+1	-1	b	0.0189	-3.4875	1.5762	0.0501	-11.7	-0.0737
+1	+1	-1	ab	-0.0164	-2.5875	2.9412	-0.0142	-13.95	-6.1486
-1	-1	+1	c	0.0161	20.087	5.4012	0.0351	11.825	4.0587
+1	-1	+1	ac	-0.0111	-1.7125	-0.5287	-0.0089	3.575	1.4737
-1	+1	+1	bc	0.0019	-0.2375	0.2162	0.0021	0.775	-0.1487
+1	+1	+1	abc	-0.0014	-0.2375	0.1862	0.0014	0.975	0.3963
			r ²	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

Puede observarse que el ajuste es exacto, dado que todos los coeficientes de los polinomios son igual a la unidad y por lo tanto no presentan variabilidad, una vez que los ajustes son satisfactorios, se analizan las superficies de respuesta. Las superficies de respuesta aparecen en el anexo No.4, en ellas se observan las diferentes interacciones entre las variables de respuesta (los compuestos contaminantes) y las variables que determinan la concentración de la variable respuesta.

La forma de establecer que parámetros afectan en mayor medida a la respuesta es realizando un estudio sobre los efectos de los factores: La tabla [15] muestra el resumen de dichos efectos. Este análisis se enfoca a determinar que variable o combinación de variables produce un efecto significativo en la respuesta, este aspecto se aprecia evaluando los coeficientes del polinomio mediante la tabla [16]; estos efectos representan los siete grados de libertad entre las ocho combinaciones de tratamientos de un diseño 2³. Tres de esos grados de libertad se asocian con los principales efectos de A, B y C. Cuatro se asocian con interacciones (AB, AC, BC y ABC), uno para cada una.

El efecto A es el promedio de las cuatro corridas en que A se encuentra en el nivel alto menos el promedio de las cuatro corridas en que A está en el nivel bajo. En forma similar, el efecto de B es un contraste entre las cuatro combinaciones de tratamientos de la cara anterior del cubo y la cara posterior. El efecto de C es un contraste entre las cuatro combinaciones de tratamientos en la cara superior del cubo y las de la cara inferior.

Los efectos de la interacción de dos factores se calculan mediante la media entre ambos efectos, por ejemplo la interacción AB es la diferencia entre los efectos promedio de A en los dos niveles de B; por convención, la mitad de esta interacción es la diferencia de promedios entre corridas en planos diagonales de un cubo. La interacción ABC se define como la diferencia promedio entre la interacción AB para los dos niveles distintos de C, es decir son los vértices de los dos tetraedros que forman un cubo.

En la tabla [15] vemos que los mayores efectos, son los valores que se encuentran resaltados, revisemos el Diseño I: Efecto de la presión, Temperatura y Espacio Velocidad; los mayores efectos para el azufre en el producto son: Temperatura (A= -0.189), presión (B= -0.0316), LHSV (C= +0.0326) y para la interacción Temperatura-LHSV (AC = -0.0241), el efecto de las interacciones restantes, no se compara con los efectos principales, por lo tanto no influyen en la respuesta del experimento.

De forma análoga se obtienen los siguientes valores para el nitrógeno total, donde los efectos principales son para: Temperatura (A= -116.7), Presión (B= -18.255), Espacio Velocidad (C=+16.31) y la interacción Temperatura-Presión (AC= -4.35). Para el nitrógeno Básico, el mayor efecto es Temperatura(A= -35.6675), Presión (B= -5.5875) y Espacio Velocidad(C= +4.9525).

ANÁLISIS DEL EFECTO DE LOS FACTORES

TABLA 15

Efecto de los Factores

FACTOR	Diseño 1		
	Sp	Nt	Nb
A	-117.1	-115.7	-116.7
B	4.0016	16.76	2.076
C	0.032	10.2	1.000
AB	0.018	0.025	-0.1925
AC	-0.0241	-1.3	-1.1625
BC	-0.0035	-1.305	-0.3925
ABC	0.0011	-0.925	-0.2975

FACTOR	Diseño 2		Diseño 3		
	Sp	Nt	Sp	Nt	Nb
A	-147.1	-147.1	-147.7	-147.7	-147.7
B	6.0005	26.3	0.0115	-12.65	8.65
C	0.0547	26.16	0.0000	24.75	6.575
AB	0.0000	-5.1	-0.00595	-14.55	16.41
AC	-0.0231	10.95	-0.02275	10.15	4.28
BC	-0.0032	-5.15	0.00045	2.3	-0.09
ABC	0.0051	1.85	0.00015	0.5	-1.005

FACTOR	Diseño 4			Diseño 5		
	Sp	Nt	Nb	Sp	Nt	Nb
A	-117.1	-112.315	-113.9	-113.9	-113.9	-113.9
B	0.0079	-6.975	3.165	0.10027	-23.4	-14.78
C	0.0032	40.175	10.815	0.07032	22.65	8.1175
AB	-0.0029	-5.175	3.095	-0.02843	-27.9	-18.2978
AC	-0.0223	-3.425	-1.055	-0.01798	7.15	2.9475
BC	0.0038	-0.475	0.42	0.00427	1.55	-0.3975
ABC	-0.0029	-0.475	0.36	0.00277	1.95	-0.7925

Para el diseño experimental No.2 los mayores efectos en el nitrógeno total son: Temperatura (A= -147.1), Relación Atómica (B=+69.3) y LHSV (+26.15), las contribuciones son 61%, 29% y 10% respectivamente. Los diseños 3, 4 y 5 presentan la misma tendencia el efecto que gobierna las respuestas de los cinco diseños experimentales es la temperatura, el signo negativo en el factor implica que un incremento en la variable temperatura traerá como consecuencia una disminución en la respuesta, es decir es una relación inversamente proporcional. Por lo tanto un incremento en temperatura desplaza hacia abajo la desviación promedio respecto a la concentración del contaminante; la forma de obtener el valor numérico de los efectos se proporciona en la tabla [16].

TABLA 16
Fórmulas de Recurrencia para Determinar el Efecto de los Factores

Factor	Determinación del Factor
A	$\frac{1}{4n} [a - (1) + ab - b + ac - c + abc - bc]$
B	$\frac{1}{4n} [b + ab + bc + abc - (1) - a - c - ac]$
C	$\frac{1}{4n} [c + ac + bc + abc - (1) - a - b - ab]$
AB	$\frac{1}{4n} [ab - a - b + (1) + abc - bc - ac + c]$
AC	$\frac{1}{4n} [(1) - a + b - ab - c + ac - bc + abc]$
BC	$\frac{1}{4n} [(1) - a - b - ab - c - ac + bc + abc]$
ABC	$\frac{1}{4n} [abc - bc - ac + c - ab + b + a - (1)]$

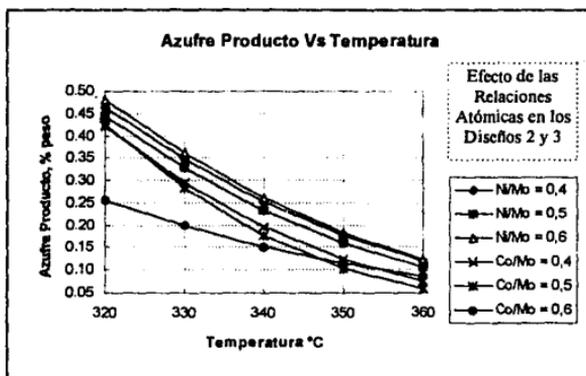
ANÁLISIS DEL TAMAÑO DEL SOPORTE Y RELACIONES ATÓMICAS

Los resultados experimentales obtenidos del estudio de Relaciones Atómicas, para las formulaciones Ni/Mo y Co/Mo, se muestran en el anexo No. 2; en base a ellos se determina la relación atómica óptima, así como el tamaño que asegura la reducción de los contaminantes, la siguiente gráfica corresponden a los diseños 2 y 3 para el azufre en el producto vs. temperatura, para la obtención de estos datos se trabajó en las siguientes condiciones de operación: La carga utilizada es diesel primario procedente de la refinería de Tula Hgo; presenta 13600 partes por millón de azufre total, 534 partes por millón de nitrógeno total y 148 partes por millón de nitrógeno básico, las condiciones de operación a las que se obtienen dichos resultados son: Presión de 56 kg./cm², espacio velocidad de 2.0 h⁻¹ y relación H₂/HC de 2500 ft³/bl.

En esta gráfica se aprecia que la formulación con la cual se logra el mínimo de azufre en el producto es con la formulación Co/Mo = 0.6, hasta una temperatura de 345 °C, temperatura a partir de la cual la relación atómica Co/Mo = 0.5 alcanza los valores mínimos, es por ello que una formulación intermedia de 0.55 resulta apropiada en formulaciones Co/Mo. En formulaciones Ni/Mo la mejor relación atómica es la de 0.5.

Para el nitrógeno total en formulaciones Co/Mo las concentraciones bajas se obtienen cuando la relación atómica es de 0.4 y para formulaciones Ni/Mo cuando la relación es de 0.6 hasta una temperatura de 360°C, temperatura a la cual la relación Ni/Mo de 0.5 resulta mejor; una relación elevada en formulación Co/Mo no favorece la Hidrodenitrógenación. Para el nitrógeno básico las concentraciones bajas se obtienen con formulaciones Ni/Mo de 0.5; las formulaciones Co/Mo con relaciones atómicas altas no favorecen la HDN de nitrógeno básico. El efecto del tamaño del soporte, se aprecia a partir de la gráfica 10, se observa que las concentraciones mínimas para azufre en formulaciones Co/Mo es con un tamaño de 1/20 de pulgada, al igual que en formulación Ni/Mo.

En formulaciones Ni/Mo, para obtener menores concentraciones de nitrógeno total es trabajando con tamaños de 1/10 de pulgada al igual que en formulaciones Co/Mo. Para nitrógeno básico si trabajamos con catalizadores Ni/Mo, las concentraciones más bajas se obtienen con tamaños de 1/20 de pulgada hasta una temperatura de 345°C. después de esta temperatura el tamaño recomendable es de 1/10 de pulgada.



Es decir que si trabajamos con temperaturas bajas, se debe elegir un tamaño pequeño (1/20 de pulgada) y a elevadas temperaturas con 1/10 de pulgadas (gráficas 10-18). Al trabajar con LHSV bajos, contribuye a una reducción pequeña en los contaminantes (gráficas 19-33). En la tabla [17] se muestra el resumen de estos análisis.

TABLA 17

Resumen del Análisis en la Relación Atómica y Tamaño del Soporte

Contaminante	Formulación	Relación	Tamaño
S _{PRODUCTO}	Ni/Mo	0.5	1/20
	Co/Mo	0.55	1/20
N _{TOTAL}	Ni/Mo	0.5	1/10
	Co/Mo	0.4	1/10
N _{BÁSICO}	Ni/Mo	0.5	1/15
	Co/Mo	0.4	1/20

Los valores sombreados en la tabla representan las relaciones y tamaños en los cuales la concentración de los contaminantes es la mínima. El análisis realizado en el efecto del espacio velocidad es generalizado, es decir trabajando con las dos formulaciones Ni/Mo y Co/Mo, con las relaciones atómicas de 0.4, 0.5 y 0.6 existe una contribución en la disminución de los tres contaminantes al trabajar con LHSV bajos. Si se trabaja con tamaños diferentes es la misma tendencia.

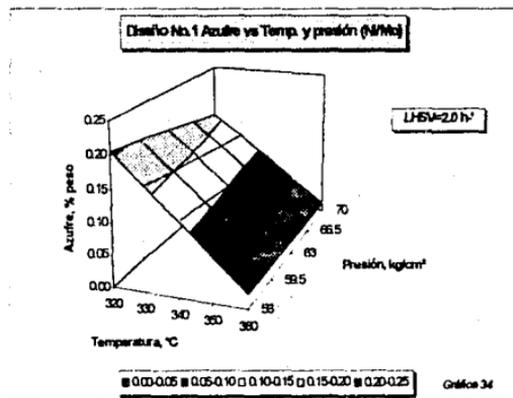
ANÁLISIS DE SUPERFICIES DE RESPUESTA

En la tabla que describe los diseños experimentales tabla [8], se plantean los objetivos de cada diseño, el objetivo en el diseño 1 es estudiar el efecto de la presión, temperatura y LHSV sobre azufre producto, nitrógeno total y nitrógeno básico en una formulación Ni/Mo en los intervalos siguientes.

Nivel (1)	Nivel (2)	Nivel (3)
T 320°C	T 340°C	T 360 °C
P 56 kg./cm ²	P 63 kg./cm ²	P 70 kg./cm ²
LHSV 2.0 h ⁻¹	LHSV 2.25 h ⁻¹	LHSV 2.5 h ⁻¹

En base al planteamiento de un diseño 2³ más puntos centrales, se obtienen las tres superficies de respuesta para cada contaminante y sus respectivas combinaciones, para el azufre por ejemplo las combinaciones son: 1) azufre vs temperatura y presión, 2) azufre vs temperatura y LHSV y 3) azufre vs presión y LHSV. Se analiza cada superficie para determinar la región en la cual se pueden alcanzar las mínimas concentraciones de contaminantes o bien determinar si una variable gobierna a la respuesta o es una combinación de factores la que determina la respuesta de la superficie.

Como ejemplo se muestra una gráfica del diseño 1, en esta gráfica se presenta la respuesta a un LHSV constante y se aprecia que el contaminante depende sólo de la Temperatura ya que a presiones bajas o altas se alcanzan concentraciones iguales de azufre. La superficie mostrada corresponde al polinomio obtenido en el diseño, con dicho polinomio se pueden hacer predicciones sobre las concentraciones de los contaminantes, en los intervalos propuestos con la seguridad de obtener un resultado confiable.



Todas las superficies de respuesta del anexo No.4 son las curvas de cada uno de los diseños ajustados. Revisemos el diseño 1; en la superficie de S_p vs. T y P, al igual que en la de S_p vs T y LHSV gobierna la temperatura, en la superficie S_p vs. P y LHSV la repuesta la rige una combinación de ambas variables de tal forma que se reduce el azufre cuando aumentamos presión y disminuimos espacio velocidad. Se presenta una tendencia idéntica en el nitrógeno total y nitrógeno básico. Las superficies del diseño 2 se comportan de la siguiente forma: El S_p vs. T y P al igual que S_p vs. T y LHSV son gobernadas por la temperatura, sin embargo existe una pequeñísima contribución al

incrementar la relación y reducir el LHSV; la superficie de S_p vs. Relación y LHSV es una combinación de ambas, ya que las menores concentraciones se alcanzan si aumentamos la relación y disminuimos el LHSV, sin embargo la superficie muestra que existe un máximo en la relación, valor que al sobrepasarlo resulta contraproducente por que en vez de reducir la concentración esta aumenta; por lo tanto no se debe sobrepasar una relación de 0.55 (en variables reducidas este valor equivale a +0.5).

En la superficie de nitrógeno total vs. temperatura y relación, la variable que gobierna es la temperatura; en N_T vs. T y LHSV existe una combinación de ambas, es decir al trabajar con temperaturas altas y espacios bajos se minimiza la concentración de nitrógeno total. La superficie de N_T vs. relación y LHSV se gobierna por una combinación, es decir relaciones bajas y LHSV también bajos. En las tablas [18] a la [22] se proporciona el resumen de las variables que gobiernan en las superficies a las respuestas.

TABLA 18

Variables que Gobiernan la Respuesta del Diseño Experimental No. 1

Respuesta	Grados de Libertad	Variable que gobierna
$S_{PRODUCTO}$	Temperatura, Presión	Temperatura
	Temperatura, LHSV	Temperatura
	Presión, LHSV	Combinación
N_{TOTAL}	Temperatura, Presión	Temperatura
	Temperatura, LHSV	Temperatura
	Presión, LHSV	Combinación
$N_{BÁSICO}$	Temperatura, Presión	Temperatura
	Temperatura, LHSV	Temperatura
	Presión, LHSV	Combinación

TABLA 19

Variables que Gobiernan la Respuesta del Diseño Experimental No. 2

Respuesta	Grados de Libertad	Variable que gobierna
$S_{PRODUCTO}$	Temperatura, Relación	Temperatura
	Temperatura, LHSV	Combinación
	Relación, LHSV	Combinación
N_{TOTAL}	Temperatura, Relación	Temperatura
	Temperatura, LHSV	Combinación
	Relación, LHSV	Combinación

TABLA 20

Variables que Gobiernan la Respuesta del Diseño Experimental No. 3

Respuesta	Grados de Libertad	Variable que gobierna
$S_{PRODUCTO}$	Temperatura, Relación	Temperatura
	Temperatura, LHSV	Temperatura
	Relación, LHSV	LHSV
N_{TOTAL}	Temperatura, Relación	Temperatura
	Temperatura, LHSV	Temperatura
	Relación, LHSV	Combinación
$N_{BÁSICO}$	Temperatura, Relación	Combinación
	Temperatura, LHSV	Temperatura
	Relación, LHSV	LHSV

Las variables que gobiernan la respuesta del diseño experimental No.1 se resumen en la tabla [18], en dicha tabla se puede apreciar que para los tres contaminantes, es decir azufre producto, nitrógeno total y nitrógeno básico; cuando los grados de libertad son: temperatura-presión y temperatura-LHSV, la variable que gobierna es la temperatura y cuando los grados de libertad son presión-LHSV, ninguna de las variables domina a la otra si no que se produce una combinación de ambas.

TABLA 21

Variabes que Gobiernan la Respuesta del Diseño Experimental No. 4

Respuesta	Grados de Libertad	Variable que gobierna
S _{PRODUCTO}	Temperatura, Tamaño	Temperatura
	Temperatura, LHSV	Temperatura
	Tamaño, LHSV	Combinación
N _{TOTAL}	Temperatura, Tamaño	Temperatura
	Temperatura, LHSV	Temperatura
	Tamaño, LHSV	LHSV
N _{BÁSICO}	Temperatura, Tamaño	Temperatura
	Temperatura, LHSV	Temperatura
	Tamaño, LHSV	LHSV

TABLA 22

Variabes que Gobiernan la Respuesta del Diseño Experimental No. 5

Respuesta	Grados de Libertad	Variable que gobierna
S _{PRODUCTO}	Temperatura, Tamaño	Temperatura
	Temperatura, LHSV	Temperatura
	Tamaño, LHSV	Combinación
N _{TOTAL}	Temperatura, Tamaño	Temperatura
	Temperatura, LHSV	Temperatura
	Tamaño, LHSV	LHSV
N _{BÁSICO}	Temperatura, Tamaño	combinación
	Temperatura, LHSV	Temperatura
	Tamaño, LHSV	LHSV

En la tabla [19] se muestran las variables que gobiernan la respuesta del diseño experimental No.2, en dicha tabla se aprecia que para el azufre producto cuando se tienen como grados de libertad a la temperatura y a la presión, la variable que gobierna es la temperatura, cuando los grados de libertad son temperatura-LHSV y relación atómica-LHSV, ninguna variable se impone sino que se produce una combinación la cual determina la concentración del azufre en el producto. El nitrógeno total observa exactamente el mismo comportamiento.

En las tablas [20], [21] y [22] cuando en los grados de libertad se tiene a la temperatura, esta variable es la que gobierna a la respuesta ya sea azufre producto, nitrógeno total o nitrógeno básico; a excepción del nitrógeno básico en el diseño experimental No.3 y No 5 para el cual la temperatura y la relación atómica se combinan para determinar la respuesta.

CONCLUSIONES

De el estudio de los modelos cinéticos tabla [11] (anexo No.5) se concluye que el modelo codificado como MS-4 representa con mayor fidelidad a las reacciones de Hidrosulfuración, ya que presenta el mayor coeficiente de regresión para un orden de reacción igual a 1.7, con dicho modelo se pueden hacer predicciones sobre la concentración de azufre a diferentes temperaturas y espacios velocidad.

De el mismo estudio se concluye que el modelo codificado como MN-1 representa apropiadamente la cinética de Hidrodenitrógenación; empleando un orden de reacción igual a la unidad, dicho modelo permite hacer predicciones sobre la concentración de nitrógeno a distintas temperaturas y espacios velocidad.

El estudio de la relación atómica y tamaño del soporte arrojó las siguientes conclusiones:

- Para obtener concentraciones mínimas de azufre producto se debe emplear un catalizador con formulación Co/Mo, elaborado con una relación atómica de 0.55 e impregnando en un soporte de 1/20 de diámetro de pulgada.
- Para reducir al máximo las concentraciones de nitrógeno total se debe trabajar con un catalizador Co/Mo elaborado con una relación atómica de 0.4 e impregnado en un soporte de tamaño 1/10 de pulgada.
- Las mínimas concentraciones de nitrógeno básico se obtienen mediante un catalizador de formulación Ni/Mo elaborado con una relación atómica de 0.5 e impregnado en un soporte de 1/15 de pulgada.
- Las formulaciones Ni/Mo son superiores a las formulaciones Co/Mo en HDN de nitrógeno básico.
- Las formulaciones Co/Mo son superiores a las formulaciones Ni/Mo en HDN de nitrógeno total y en la Hidrosulfuración.

En cuanto a la preparación de catalizadores se observó el siguiente comportamiento.

- La preparación de un catalizador Ni/Mo requiere de una sola impregnación, en tanto que las formulaciones de Co/Mo deben elaborarse por medio de una doble impregnación cuando se requieren relaciones atómicas superiores a 0.3, ya que si se realiza una sola impregnación, la solución precipita.

De el análisis en las superficies de respuesta se concluye que:

- La variable que gobierna el proceso de Hidrotratamiento es la Temperatura.
- La presión entre 56 y 70 kg/cm² influyen significativamente en la disminución de las concentraciones de los contaminantes.
- El espacio velocidad tiene una influencia en la disminución de los contaminantes, si se trabaja a LHSV bajos, ayuda en la reducción de las concentraciones.
- Un incremento en la relación atómica no disminuye de manera significativa, ni el azufre producto, ni el nitrógeno total o básico, por lo tanto no es recomendable trabajar con relaciones diferentes a 0.55 para formulaciones Co/Mo y 0.5 para formulaciones Ni/Mo.
- Al disminuir el espacio velocidad y manteniendo las demás variables constantes, el grado de Hidrotratamiento se incrementa, debido al aumento del tiempo de residencia en el reactor, sin embargo al operar a un espacio velocidad bajo se dificulta el control de la temperatura de reacción, debido a la exotermicidad de las reacciones.
- Los modelos obtenidos por los diseños experimentales nos permiten hacer interpolaciones dentro de los rangos de operación trabajados, con una excelente aproximación, de los datos experimentales

BIBLIOGRAFÍA

- (1)Barbouteau G; Laguerie C; Cassimatis D. y Chavarie C; "Recherche experimentale desconditions optimales de mise en oeuvre de L'ammoxydation du propène en acrylonitrile en lit fluidisé". Bulletin de la Société Chimique de France; p.p 1203-1210. 1982.
- (2)Bermúdez M. O. y Moreno L. O. "Mejoramiento en la actividad catalítica en el proceso de hidrotatamiento de destilados intermedios por la adición de fósforo al catalizador". XX Convención Nacional del IMIQ Acapulco Gro. 1980.
- (3)Curran G.P; Struck R.T y Gorin E. "Mechanism of the hydrogen-transfer process to coal and coal extract". Ind. Eng. Chem. Proc. Des. vol. 6, No. 166, 1967.
- (4)Fisher D. A; Barker G. P; Lilburne G. M. y Gormley K. P. "Diesel hydrodesulphurisation- a practical correlation for catalysts activity". Catalysts in Petroleum Refining, p.p 473-496, 1989.
- (5)Hanika J. y Sporka K. " Catalysts particle shape and dimension effects on gas oil hydrodesulphurization". Chemical Engineering Science. vol. 47, No. 9-11, p.p 2739-2744, 1992.
- (6)Henry H. C; y Gilbert J. B."Scale up of pilot plant for catalytic hydroprocessing ". Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. vol. 12, No. 328, 1973.
- (7)Keely W. M; Jerus P. D; Denis E. K. y Hausberger A. L. " Preparation Techniques for Hydrotreating Catalys and Their influence on the Location of the Metal Oxides and Performance". United Catalysts Incorporate; Louisville, K.Y. USA, p.p. IV 403- IV 411.
- (8)Krasuk J. H; Andreu P. y Barreta N. "Desulfuración y demetalización de crudos pesados y residuos". Acta Científica Venezolana. vol. 25, p.p 49-74. 1974.
- (9)Marvin J.F; Andrew V.P; Bayer S.H. y Chiu N.S. "Co/Mo Alumina Catalyst Structure Determination by EXAFS. III The Catalysts: Their Preparation, Characterization and HDS Activities". Journal of Catalysis. vol. 98, p.p. 51-63; 1986.
- (10)Mclean D. D; Sambti I. S; y Mann R. S. "Statical design and analysis catalysts". AIChE Symposium on Hydroprocessing Kinetics. p.p 1-46, 1985.
- (11)Montgomery C.D. "Diseño y análisis de experimentos". Grupo Editorial Iberoamérica. México.1993.
- (12)Nace M. D; Voltz S. E. y Weekman V. "Aplication of a kinetic model for catalytic cracking". Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. vol. 10, No. 4, p.p 530-547, 1971.
- (13)Paraskos J.A; Frayer y Shah Y.T. "Effect of holdup incomplete catalytic wetting and backmixing during hydroprocessing in trickle bed reactors". Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. vol 14, No. 315, 1975.
- (14)Prins R. y De Beer H. J. "Structure and funtion of the catalyst and the promoter in Co-Mo hydrodesulfurization catalysts". Catal. Rev.-Sci. Eng. vol. 31, No. 1 y 2, p.p 1-41. 1989.
- (15)Rosal R; Diez F. V. y Sastre H. "Catalizadores de hidrotatamiento". Ingeniería Química, vol. 25, No. 291. p.p 175-181. 1993.
- (16)Simson H. D. "Application of Sanderson's principles to catalysis: a model reaction system for hydrodenitrogenation". Catalysis, p.p 399-413, 1986.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

(17) Stangelan E. B. "A kinetic model for the prediction of hydrocracker yields". Symposium on Advances in Distillate and Residual Oil Technology Presented Before the Division of the Petroleum Chemistry INC. American Chemical Society; New York Meeting, p.p G16-G32, 1972.

(18) USA Patent 5,215,954 jun. 1, 1993.

(19) USA Patent 5,221,656 jun. 22, 1993.

(20) Yen C. L. y Wrench E. R. "Reaction kinetic correlation equation predicts fluid catalytic cracking coke yields". Oil and Gas Journal, 1988.

(21) Yui S.M. y Sanford C.M. "Mild hydrocracking of bitumen-derived coker and hydrocracker heavy gas oils: kinetics, product yields, and product properties". Ind. Eng. Chem. Res. vol. 28, No.9, p.p. 1278-1284, 1989.

(22) Yui S.M. "Hydrotreating of Bitumen-Derived Coker Gas Oil: Kinetics of Hidrodesulfurization, Hidrodenitrogenacion and Mild Hydrocracking and Correlations to Predict Product Yields and Properties". AOSTRA Journal of Research. vol. 5; p.p. 211-224; 1989.

(23) Zárate L.R. "Catalizadores para hidrotatamiento". Boletín Informativo del Instituto Mexicano Del Petróleo No.67, 1987.

TESIS SIN PAGINACION

COMPLETA LA INFORMACION

ANEXO 1

DESCRIPCIÓN DE MODELOS CINÉTICOS

TABLA 7

Resumen de Modelos Cinéticos

resumen de las tablas 23 y 24 del anexo No.1

Clave	Modelo	Clave	Modelo
MS-1	$A_S = \frac{\left[\left(\frac{1}{0.93S_p} \right) - \left(\frac{1}{S_f} \right) \right] * (LHSV)}{K * P * e^{\frac{E}{RT}}}$	MS-6	$K_S = LHSV \left[\left(\frac{1}{S_0} \right)^{0.5} - \left(\frac{1}{S_f} \right)^{0.5} \right]$
MS-2	$\frac{K}{WHSV} = \frac{S_p^{(1-n)} - S_f^{(1-n)}}{(n-1)}$	MS-7	$K_0 = \frac{9835}{T} - \log \left\{ \frac{P_{H_2}}{V \left(\frac{1}{S_p} - \frac{1}{S_f} \right)} \right\} - 0.11D$
MS-3	$\frac{K}{2LHSV} = \frac{1}{C_p^{(0.5)}} - \frac{1}{C_f^{(0.5)}}$	MN-1	$A_N = \frac{\left[\text{Ln} \left(\frac{N_F}{0.93N_p} \right) \right] (LHSV)}{K_N P e^{\frac{E}{RT}}}$
MS-4	$R = \frac{LHSV}{0.7} \left\{ \frac{1}{S_p^{0.7}} - \frac{1}{S_f^{0.7}} \right\}$	MN-2	$\text{Ln} \frac{C_F}{C_P} = \frac{K}{LHSV}$
MS-5	$\log \frac{C_{AO}}{C_{AP}} = KL^{V3} LHSV^{-2/3} d^{-2/3} r^{1/3}$	MA-1	$\text{Ln} \frac{C_F}{C_P} = \frac{K}{LHSV}$

TABLA 23

Modelos Cinéticos de Hidrodesulfuración

Clave	Modelo	Variables	Comentarios	Referencia
MS-1	$A_3 = \frac{\left[\left(\frac{1}{0.08S_p} \right) - \left(\frac{1}{S_p} \right) \right]^{2.0} (LHSV)}{K^{2.0} P^{2.0} e^{-\frac{E}{RT}}}$	<p>A_3: Actividad a la desulfuración. S_p: Concentración de azufre en el producto, % peso. S_f: Concentración de azufre en la carga, % peso. LHSV: Espacio velocidad, hr⁻¹. K: Constante para la desulfuración. P: Presión total, psig. E: Energía de activación para la desulfuración, 83,300 Btu/lb-mol. T: Temperatura absoluta en R</p>	<p>Modelo que determina la actividad a la HDS, empleando un orden de reacción igual a 2.0</p>	<p>US PATENT 5,221,656. Junio 22 de 1993.</p>
MS-2	$\frac{K}{WHSV} = \frac{S_p^{(1-n)} - S_f^{(1-n)}}{(n-1)}$	<p>S_f: Azufre en la carga, % peso. S_p: Azufre en el producto en % peso. n: Orden de reacción para intervalos de 330-340 °C usar 2.0 y para intervalo de 310-320 °C emplear 2.75. K: Constante de actividad catalítica. WHSV: gr. de alimentación/hr/gr. de catalizador.</p>	<p>Modelo para HDS, los autores proponen órdenes de reacción que dependen de la temperatura.</p>	<p>Journal of Catalysis, vol.98, pp 51-63, 1986</p>
MS-3	$\frac{K}{2LHSV} = \frac{1}{C_p^{(0.5)}} - \frac{1}{C_f^{(0.5)}}$	<p>C_p: Concentración de azufre en el producto, ppm. C_f: Concentración de azufre en la alimentación, ppm. LHSV: Espacio velocidad, hr⁻¹. K: Constante de actividad aparente.</p>	<p>Modelo para calcular la actividad a la HDS, empleando un orden de reacción de 1.5</p>	<p>Aöstra Journal of Research, vol. 5, pp. 211-224, 1989.</p>

TABLA 23 (Continuación)
Modelos Cinéticos de Hidrodesulfuración

Clave	Modelo	Variables	Comentarios	Referencia
MS-4	$R = \frac{LHSV}{0.7} \left\{ \frac{1}{S_p^{0.7}} - \frac{1}{S_f^{0.7}} \right\}$	R: Constante de actividad a la HDS, S _p : Concentración de azufre en el producto, ppm. S _f : Concentración de azufre en la carga, ppm. LHSV: Espacio velocidad, l/t.	Modelo para la HDS, utiliza un orden de reacción igual a 1.7	US PATENT 5,215,954, Junio 1 de 1993.
MS-5	$\log \frac{C_{AO}}{C_{AP}} = KL^{1/3} LHSV^{-2/3} d^{-2/3} r^{1/3}$	L: Longitud del lecho catalítico, ft. LHSV: Espacio velocidad, ft ³ /hr/ft ³ . d: Diámetro de la partícula, ft. R: Viscosidad cinemática, ft ² /hr. C _{AO} : Contenido de azufre en la alimentación, % peso. C _{AP} : Contenido de azufre en el producto, % peso. K: Actividad catalítica a la HDS.	La actividad catalítica y el grado de reacción se incrementan si aumenta la longitud del lecho. Pero se reduce si el LHSV o el tamaño de la partícula aumenta.	American Chemical Society. Manual de proceso.
MS-6	$K_S = LHSV \left[\left(\frac{1}{S_p} \right)^{0.5} - \left(\frac{1}{S_f} \right)^{0.5} \right]$	K _S : Constante de actividad para HDS. S ₀ : Concentración de azufre en el producto. S _i : Concentración de azufre en la alimentación. LHSV: Espacio velocidad, hr ⁻¹ .	El modelo se aplica para un orden de reacción igual a 1.5.	United Catalyst Inc. Manual de Proceso.
MS-7	$K_0 = \frac{9835}{T} - \log \left\{ \frac{P_{H_2}}{V \left(\frac{1}{S_p} - \frac{1}{S_f} \right)} \right\}^{-0.11D}$	K ₀ : Pseudo actividad del catalizador para HDS. T: Temperatura en °F. P _{H₂} : Presión parcial de hidrógeno, psia. V: Volumen de carga en BPSD. S _p : Contenido de azufre en el producto, % peso. S _f : Contenido de azufre en la carga, % peso. D: Gravedad API de la alimentación.	El modelo toma en cuenta las condiciones de operación y propiedades de la carga.	Catalysts in Petroleum Refining, pp. 473-498, 1990.

TABLA 24

Modelos Clásicos de Hidrodenitrificación.

Clave	Modelo	Variables	Comentarios	Referencia
MN-1	$A_N = \frac{\left[\ln \left(\frac{N_F}{0.93 N_P} \right) \right] (LHSV)}{K_N P e^{E/RT}}$	<p>A_N: Actividad a la HDN. N_F: Concentración de nitrógeno en la alimentación, ppm. N_P: Concentración de nitrógeno en el producto, ppm. K_N: Factor de HDN en la alimentación. E: Energía de activación a la HDN con un valor de 45,400 Btu/Lb-mol. T: Temperatura absoluta en R. LHSV: Espacio Velocidad. P: Presión parcial de H_2. R: Constante de los gases $8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{R}^{-1}$.</p>	<p>Modelo para determinar la HDN de destilados intermedios con un orden de reacción de 1.0.</p>	<p>US PATENT 5,221,656. Junio 22 de 1993.</p>
MN-2	$\ln \frac{C_F}{C_P} = \frac{K}{LHSV}$	<p>C_F: Concentración de nitrógeno en la carga, ppm. C_P: Concentración de nitrógeno en el producto, ppm. K: Constante de actividad a la HDN. LHSV: Espacio velocidad, hr^{-1}.</p>	<p>El modelo utiliza un orden de reacción igual a 1.0</p>	<p>US PATENT 5,215,954. Junio 1 de 1993.</p>

ANEXO 2

**ESTUDIO DEL TAMAÑO DEL
SOPORTE Y RELACIONES
ATÓMICAS**

Estudio de la Relación Atómica

Catalizador	HDS-1	HDS-2	HDS-3	HDS-4	HDS-5	HDS-6	HDS-7	HDS-8	HDS-9
Densidad g/ml	0.63	0.636	0.638	0.664	0.66	0.648	0.618	0.644	0.67
Peso Esp. 20/4 °C	0.8621	0.8621	0.8621	0.8621	0.8621	0.8621	0.8621	0.8621	0.8621
Azufre % peso	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36
N ₂ total ppm	534	534	534	534	534	534	534	534	534
N ₂ básico ppm	148	148	148	148	148	148	148	148	148
Rel. H-/HC	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500
Presión Kg/cm ²	56	56	56	56	56	56	56	56	56
Temp. °C	320-360	320-360	320-360	320-360	320-360	320-360	320-360	320-360	320-360
LHSV	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
WHSV	2.737	2.711	2.703	2.597	2.612	2.661	2.790	2.667	2.667
vol. cat. ml.	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Peso cat. g.	63	63.6	63.8	66.4	66	64.8	61.8	64.4	67
Mo:	10	10	10	10	10.71	9.76	10	10	10
Ni:	1.85	2.5	3	3.7	4.48	-	-	-	-
Co:	-	-	-	-	-	1.71	2.5	3	3.7
Relación Ni/Mo	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7				
Relación Co/Mo						0.3	0.4	0.5	0.6
Diámetro partícula inches	1/10	1/10	1/10	1/10	1/10	1/10	1/10	1/10	1/10
Area superficial m ² /g	203	166	197	185	195	260	254	264	184

Resultados de azufre en el producto para LHSV de 2.0

T °C	HDS-1	HDS-2	HDS-3	HDS-4	HDS-5	HDS-6	HDS-7	HDS-8	HDS-9
320	0.4845	0.4643	0.4431	0.4810	0.3336	0.2191	0.4223	0.4243	0.2557
330	0.3743	0.3480	0.3273	0.3615	0.2509	0.1784	0.2945	0.2822	0.1987
340	0.2799	0.2511	0.2324	0.2611	0.1843	0.1445	0.1949	0.1756	0.1525
350	0.2034	0.1753	0.1595	0.1822	0.1328	0.1165	0.1235	0.1034	0.1159
360	0.1443	0.1191	0.1065	0.1236	0.0942	0.0937	0.0757	0.0585	0.0875

Resultados de nitrógeno total para LHSV de 2.0

N ₂ tot.	HDS-1	HDS-2	HDS-3	HDS-4	HDS-6	HDS-7	HDS-8	HDS-9
320	442.8	466.2	463.6	445.4	392.2	410.1	468.8	491.5
330	424.4	443.4	432.2	416.0	354.2	378.6	441.3	467.8
340	405	415.0	309.9	380.1	311.0	342.5	405.2	433.7
350	380.3	380.7	339.0	337.6	263.6	302.2	359.9	387.0
360	354.9	340.4	277.6	289.5	214.1	259.0	305.6	326.5

Resultados de nitrógeno básico para LHSV de 2.0

N ₂ básico	HDS-2	HDS-3	HDS-4	HDS-5	HDS-9
320	140.96	132.33	131.17	124.02	133.66
330	133.12	120.70	123.85	112.49	124.55
340	118.25	102.82	114.17	97.29	111.09
350	93.04	78.15	101.86	78.59	92.55
360	57.92	49.27	86.96	57.66	69.46

Resultados de azufre en el producto para LHSV de 2.25

Azufre	HDS-1	HDS-2	HDS-3	HDS-4	HDS-5	HDS-6	HDS-7	HDS-8	HDS-9
320	0.5310	0.5103	0.4846	0.5274	0.3744	0.2515	0.4672	0.4692	0.2912
330	0.4172	0.3987	0.3677	0.4038	0.2860	0.2067	0.3329	0.3197	0.2290
340	0.3173	0.2863	0.2659	0.2971	0.2131	0.1688	0.2249	0.2035	0.1778
350	0.2342	0.2032	0.1856	0.2109	0.1556	0.1372	0.1452	0.1223	0.1366
360	0.1686	0.1401	0.1259	0.1453	0.1118	0.1112	0.0904	0.0703	0.1041

Resultados de nitrógeno total para LHSV de 2.25

N ₂ total	HDS-1	HDS-2	HDS-3	HDS-4	HDS-6	HDS-7	HDS-8	HDS-9
320	452.2	473.3	470.9	454.4	405.8	422.3	475.7	496.0
330	435.4	452.6	442.5	427.7	370.8	393.3	450.7	474.7
340	416.3	426.8	404.7	394.7	330.2	359.8	417.8	443.9
350	394.9	395.3	356.5	355.3	285.1	322.0	376.0	401.1
360	371.3	357.9	298.5	309.9	237.0	280.7	325.2	344.9

Resultados de nitrógeno básico para LHSV de 2.25

N ₂ básico	HDS-2	HDS-3	HDS-4	HDS-5	HDS-9
320	141.72	133.98	132.95	126.48	135.18
330	134.70	123.47	126.33	115.98	126.96
340	121.23	107.07	117.51	101.93	114.69
350	97.97	83.90	106.18	84.32	97.51
360	64.28	55.68	92.25	64.03	75.56

Resultados de azufre en el producto para LHSV de 2.5

Azufre	HDS-1	HDS-2	HDS-3	HDS-4	HDS-5	HDS-6	HDS-7	HDS-8	HDS-9
320	0.5732	0.5523	0.5302	0.5696	0.4127	0.2828	0.5084	0.5104	0.3252
330	0.4570	0.4286	0.4058	0.4432	0.3196	0.2344	0.3693	0.3554	0.2586
340	0.3528	0.3200	0.2983	0.3314	0.2414	0.1930	0.2542	0.2310	0.2029
350	0.2643	0.2306	0.2115	0.2390	0.1785	0.1581	0.1669	0.1414	0.1574
360	0.1928	0.1613	0.1454	0.1670	0.1296	0.1289	0.1054	0.0826	0.1210

Resultados de nitrógeno total para LHSV de 2.5

N ₂ TOTAL	HDS-1	HDS-2	HDS-3	HDS-4	HDS-6	HDS-7	HDS-8	HDS-9
320	459.7	479.0	476.9	461.8	417.1	432.3	481.2	499.7
330	444.3	460.2	450.9	437.3	384.5	405.5	458.4	480.4
340	426.3	436.5	416.1	406.8	346.5	374.3	428.2	452.2
350	407.0	407.3	371.2	370.0	303.6	338.7	389.4	412.7
360	385.1	372.5	316.4	327.2	257.1	299.4	341.7	360.3

Resultados de nitrógeno básico para LHSV de 2.5

N ₂ BÁSICO	HDS-2	HDS-3	HDS-4	HDS-5	HDS-9
320	142.34	135.32	134.38	128.48	136.41
330	135.97	125.72	128.35	118.84	128.92
340	123.68	110.59	120.25	105.80	117.65
350	102.09	88.80	109.76	89.20	101.66
360	69.87	61.39	96.72	69.93	80.81

Estudio del Tamaño del Soporte

Catalizador	HDS-A	HDS-B	HDS-C	HDS-D
Densidad g/ml	0.7	0.7	0.6405	0.6895
Peso Esp. 20/4 °C	0.8621	0.8621	0.8621	0.8621
Azufre % peso	1.36	1.36	1.36	1.36
N ₂ total ppm	534	534	534	534
N ₂ básico ppm	148	148	148	148
Rel. H ₂ /HC	2500	2500	2500	2500
Presión Kg/cm ²	56	56	56	56
Temp. °C	320-360	320-360	320-360	320-360
LHSV	2.0	2.0	2.0	2.0
WHSV	2.463	2.463	2.692	2.501
vol. cat. ml.	100	100	100	100
Peso cat. g	70	70	64.05	68.95
Mo:	10.5	10.5	13	13
Ni:	0	0	3.5	3.5
Co:	2.35	2.35	0	0
Relación Ni/Mo				
Relación Co/Mo	0.5	0.5		
Diámetro partícula(inches)	1/20	1/10	1/20	1/10
Forma	CDS	CDS	CDS	CDS

CDS: Computers Desing Shape

Resultados de azufre en el producto para LHSV de 2.0

Azufre	HDS-A	HDS-B	HDS-C	HDS-D
320	0.1419	0.2059	0.4352	0.5624
330	0.0886	0.1256	0.3350	0.4506
340	0.0540	0.0736	0.2506	0.3504
350	0.0324	0.0419	0.1829	0.2650
360	0.0193	0.0235	0.1308	0.1659

Resultados de nitrógeno total para LHSV de 2.0

N	HDS-A	HDS-B	HDS-C	HDS-D
320	188.9	187.1	442.6	447.5
330	159.6	154.6	428.1	423.0
340	132.2	124.3	412.2	393.8
350	107.1	97.1	395.0	359.9
360	84.7	73.5	376.4	321.6

Resultados de nitrógeno básico para LHSV de 2.0

N ₂ (ppm)	HDS-A	HDS-B	HDS-C	HDS-D
320	61.62	58.83	113.00	126.24
330	48.3	49.18	105.68	116.01
340	35.78	40.01	97.51	102.46
350	24.80	31.58	88.57	85.55
360	15.89	24.12	79.00	66.06

Resultados de azufre en el producto para LHSV de 2.25

Azufre	HDS-A	HDS-B	HDS-C	HDS-D
320	0.1659	0.2369	0.4805	0.6098
330	0.1053	0.1476	0.3759	0.4963
340	0.0650	0.0879	0.2857	0.3921
350	0.0394	0.0508	0.2116	0.3012
360	0.0237	0.0287	0.1534	0.2256

Resultados de nitrógeno total para LHSV de 2.25

N ₂ (ppm)	HDS-A	HDS-B	HDS-C	HDS-D
320	212.0	210.2	451.9	456.4
330	182.5	177.4	438.8	434.1
340	154.3	146.2	424.2	407.4
350	128.0	117.4	408.4	376.0
360	103.9	91.6	391.3	340.2

Resultados de nitrógeno básico para LHSV de 2.25

N ₂ (ppm)	HDS-A	HDS-B	HDS-C	HDS-D
320	67.92	65.18	116.44	128.49
330	54.70	55.59	109.71	119.20
340	41.90	46.27	102.14	106.73
350	30.25	37.50	93.76	90.92
360	20.37	29.50	84.71	72.25

Resultados de azufre en el producto para LHSV de 2.5

Azufre	HDS-A	HDS-B	HDS-C	HDS-D
320	0.1898	0.2672	0.5220	0.6522
330	0.1223	0.1695	0.4142	0.5381
340	0.0756	0.1027	0.3193	0.4311
350	0.0469	0.0661	0.2398	0.3358
360	0.0284	0.0344	0.1761	0.2550

Resultados de nitrógeno total para LHSV de 2.5

N ₂ TOTAL	HDS-A	HDS-B	HDS-C	HDS-D
320	232.5	230.7	459.5	463.6
330	203.2	198.1	447.5	443.2
340	174.7	166.4	434.1	418.5
350	147.6	136.6	419.5	389.4
360	122.4	109.3	403.7	355.3

Resultados de nitrógeno básico para LHSV de 2.5

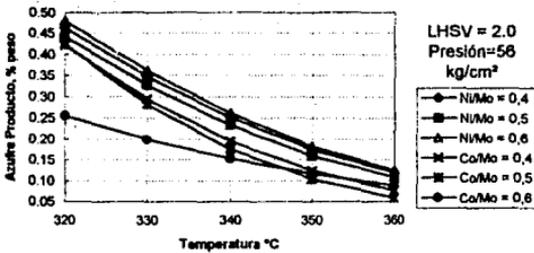
N ₂ BASICO	HDS-A	HDS-B	HDS-C	HDS-D
320	73.42	70.75	119.26	130.32
330	60.42	61.31	113.05	121.80
340	47.53	51.97	106.00	110.28
350	35.45	43.02	98.14	95.46
360	24.83	34.67	89.57	77.62

ANEXO 3

GRÁFICAS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

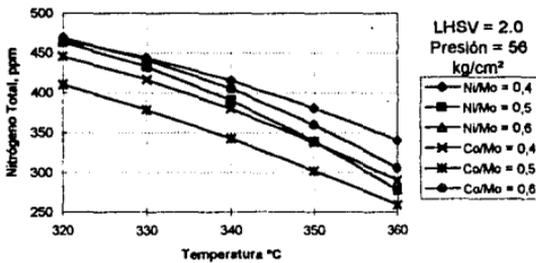


Azufre Producto Vs Temperatura



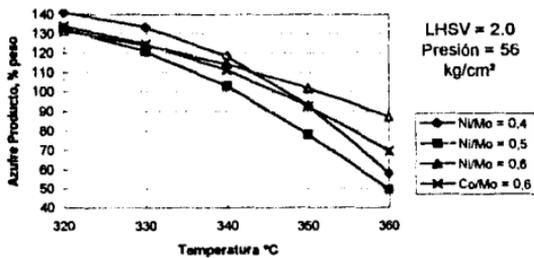
Gráfica 1

Nitrógeno Total Vs Temperatura



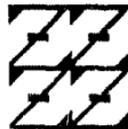
Gráfica 2

Nitrógeno Básico Vs Temperatura

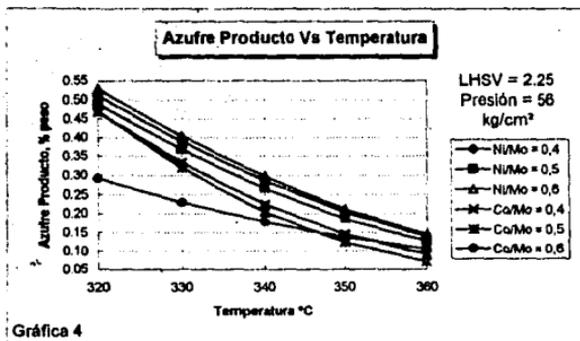


Gráfica 3

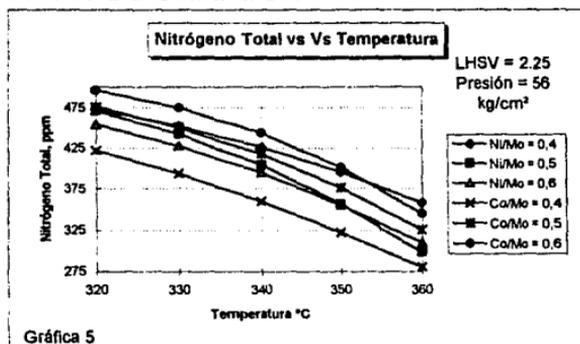
UNAM
FES
ZARAGOZA



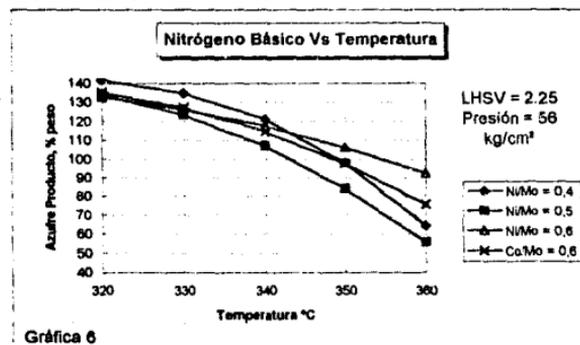
LO HUMANO
EJE
DE NUESTRA REFLEXION



Gráfica 4



Gráfica 5

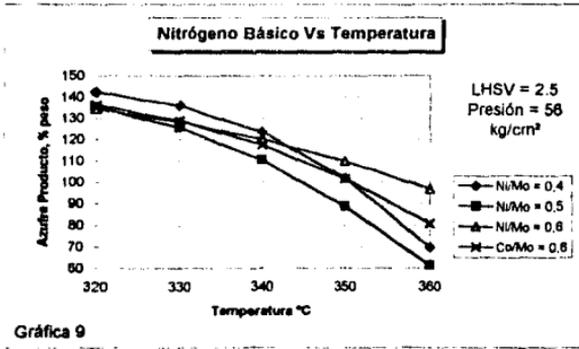
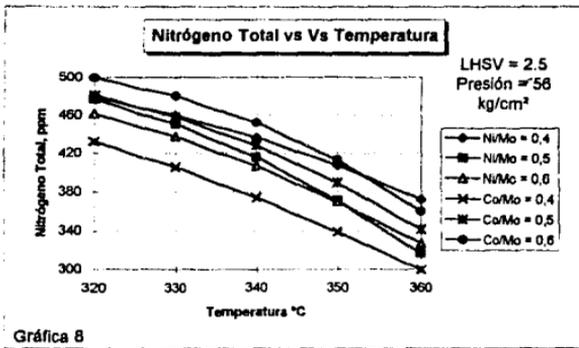
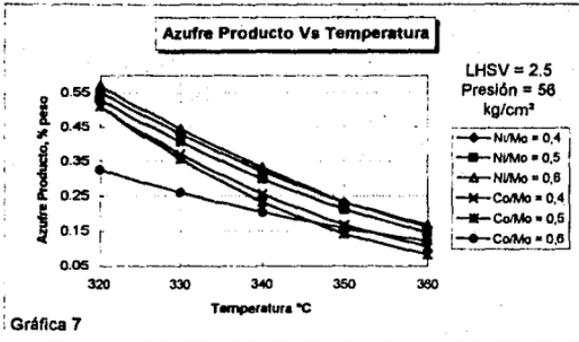


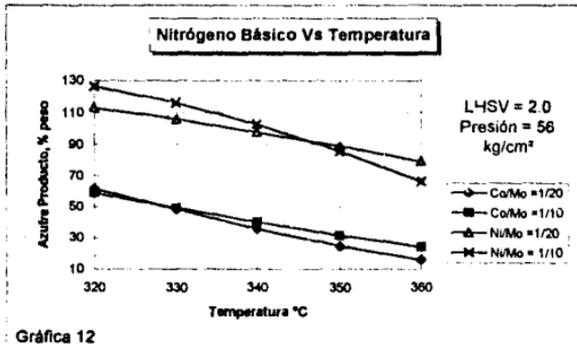
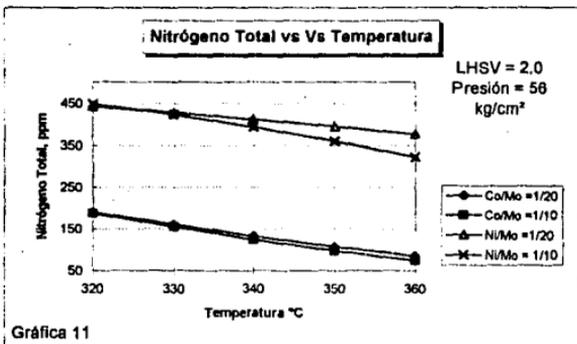
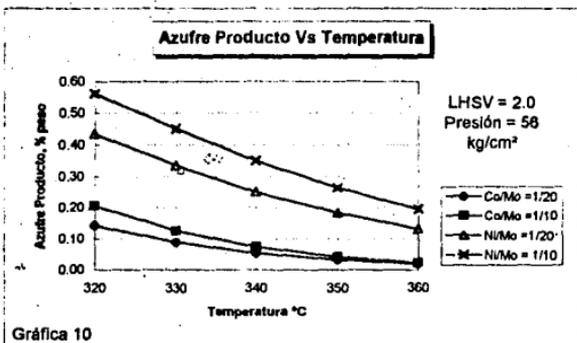
Gráfica 6

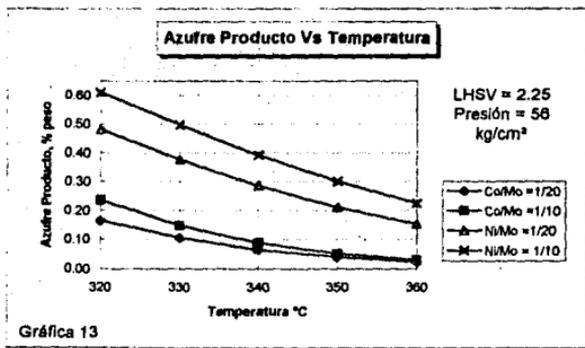
UNAM
FES
ZARAGOZA



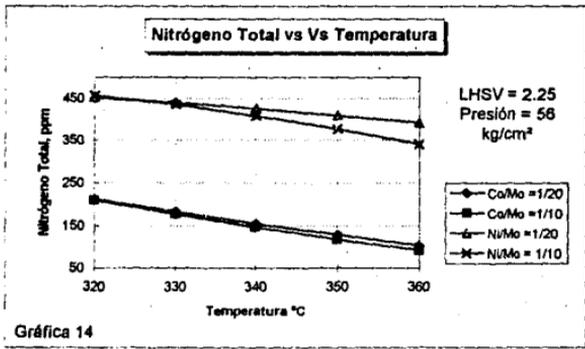
LO HUMANO
E.E
DE NUESTRA REFLEXION



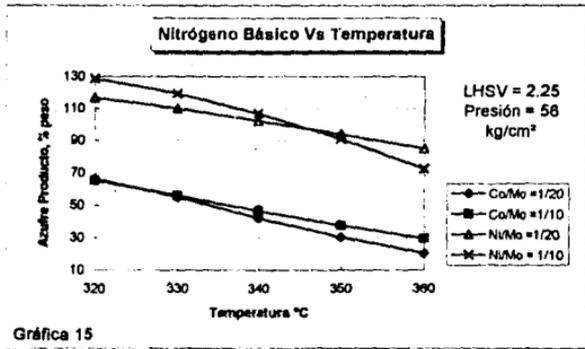




Gráfica 13



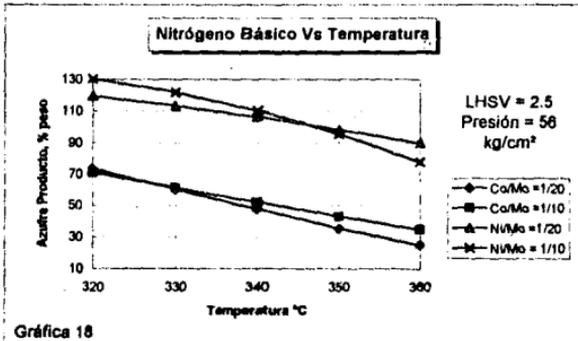
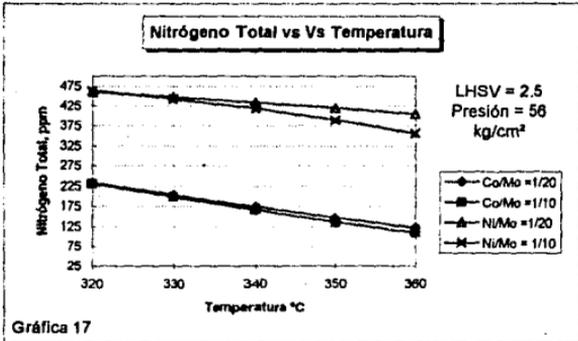
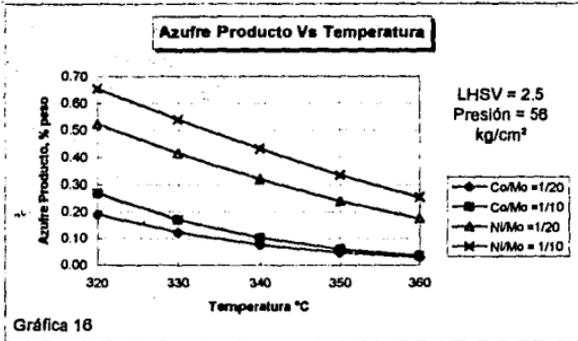
Gráfica 14

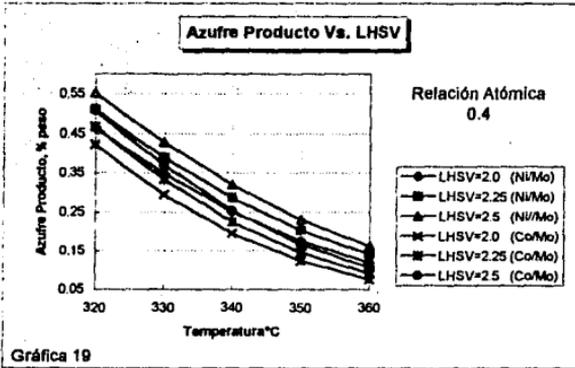


Gráfica 15

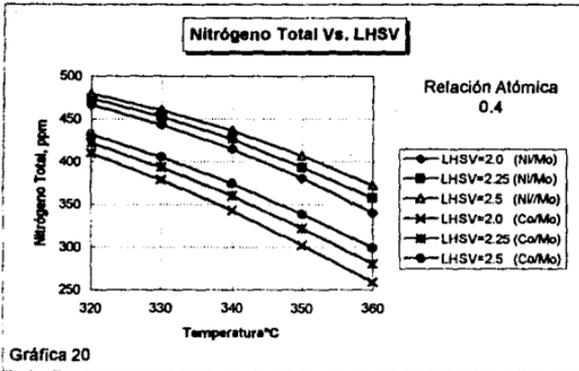
UNAM
FES
ZARAGOZA

LO HUMANO
ES
DE NUESTRA REFLEXIÓN

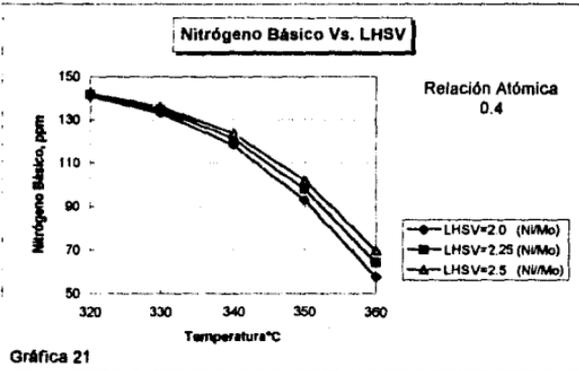




Gráfica 19

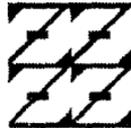


Gráfica 20

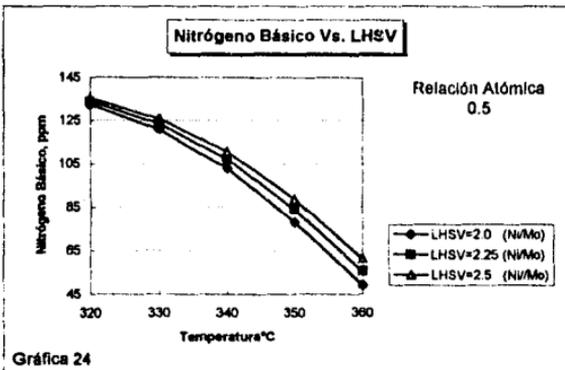
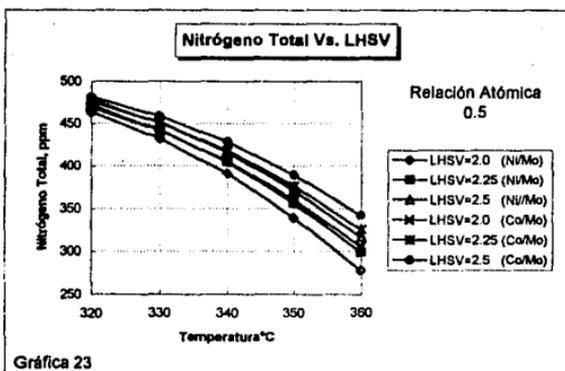
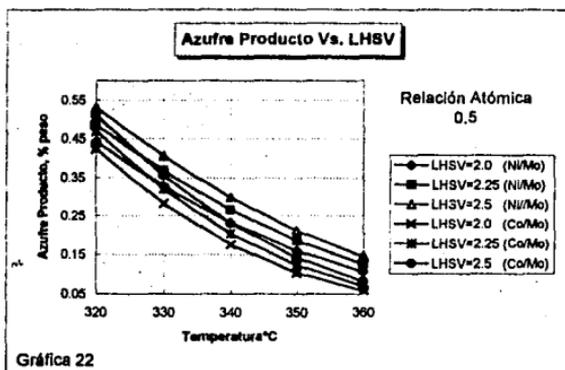


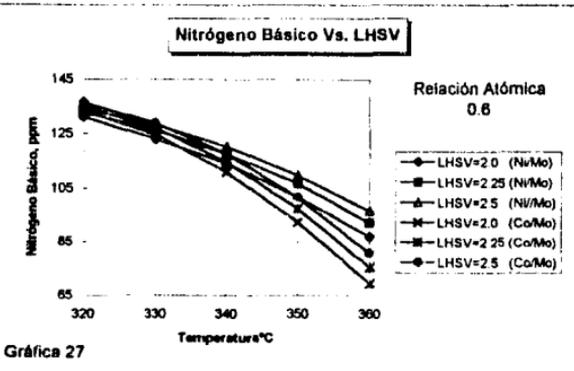
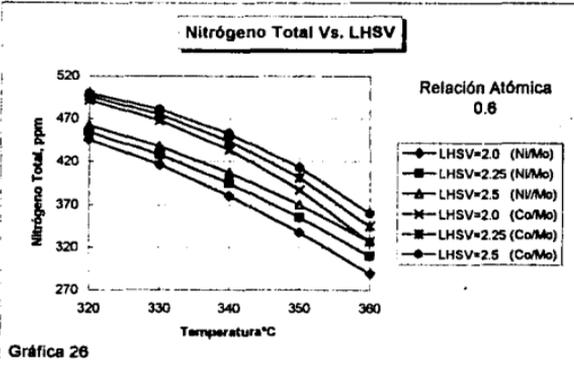
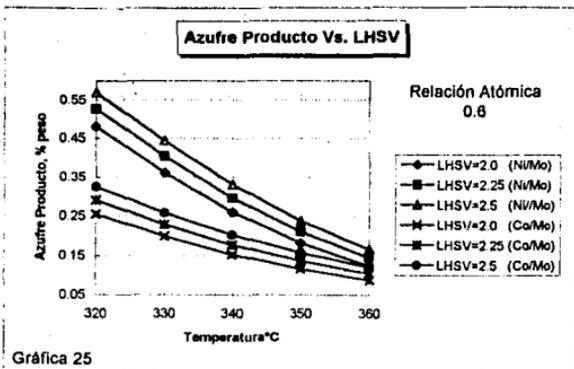
Gráfica 21

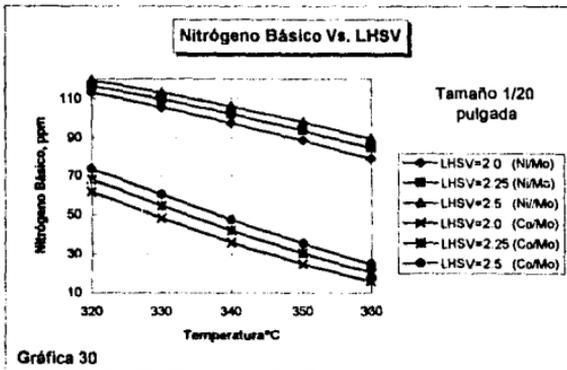
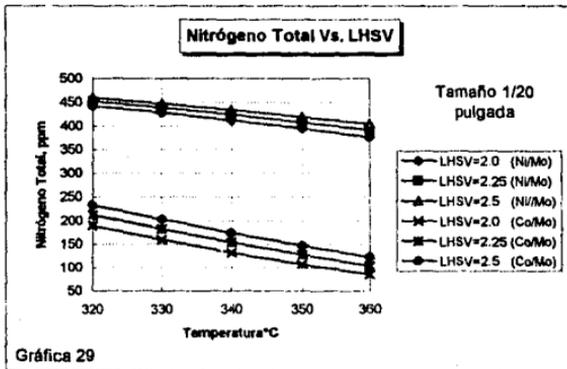
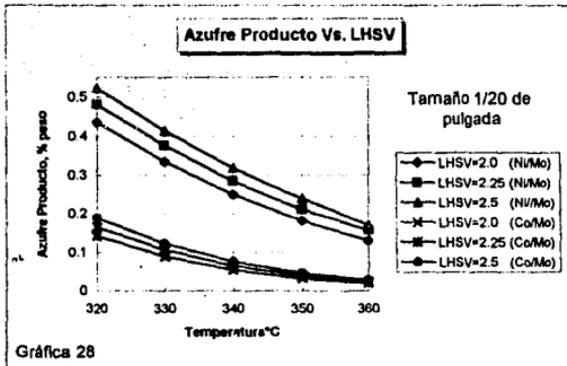
UNAM
FES
ZARAGOZA



LO HUMANO
ES
DE NUESTRA REFLEXION

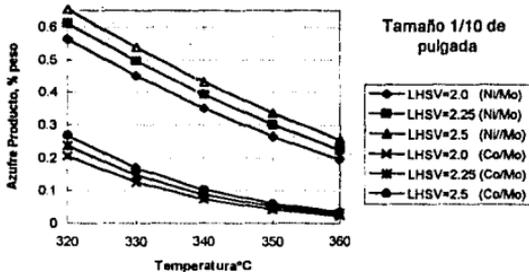






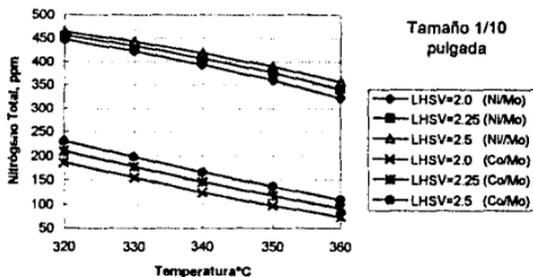


Azufre Producto Vs. LHSV



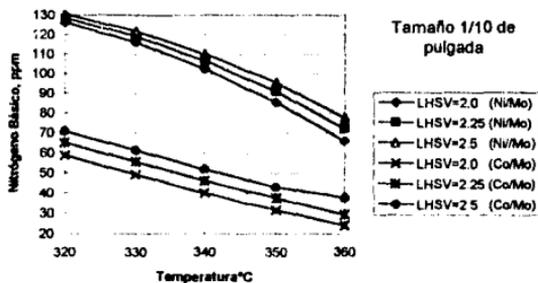
Gráfica 31

Nitrógeno Total Vs. LHSV



Gráfica 32

Nitrógeno Básico Vs. LHSV



Gráfica 33

UNAM

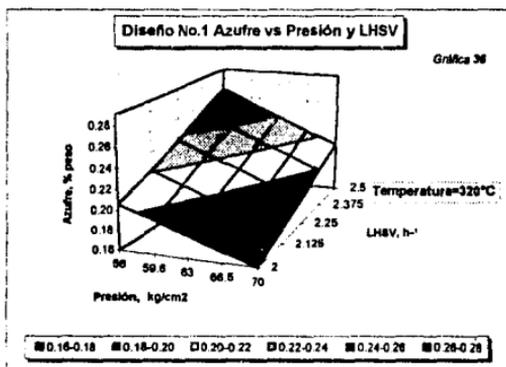
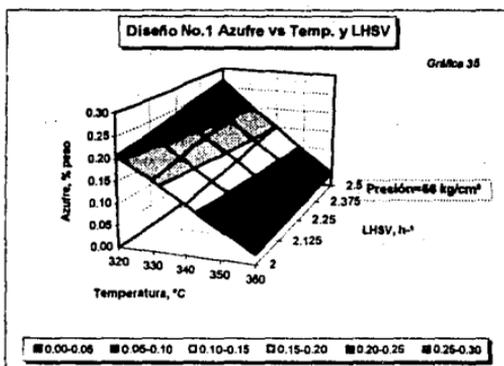
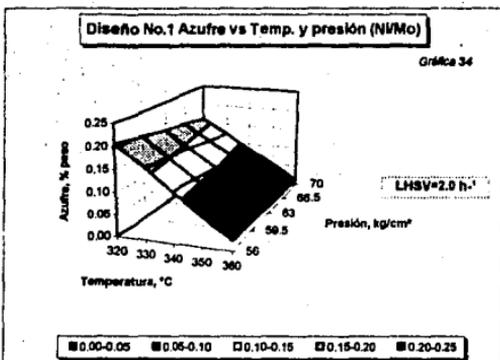
FEB
ZARAGOZA



LO HUMANO
EJE
DE NUESTRA REFLEXION

ANEXO 4

SUPERFICIES DE RESPUESTA

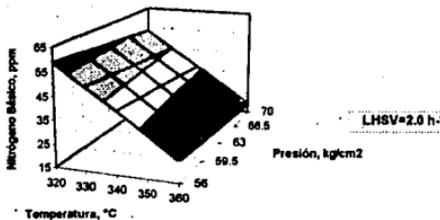


UNAM
 FEB
 ZARAGOZA

LO HUMANO
 ES
 DE NUESTRA REFLEXION

Diseño No.1 Nitrógeno Básico vs Temp. y Presión

Gráfica 40

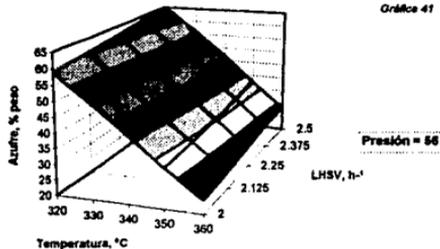


■ 15.00-25.00 ■ 25.00-35.00 □ 35.00-45.00 □ 45.00-55.00 ■ 55.00-65.00



Diseño No.1 Nitrógeno Básico vs Temp. y LHSV

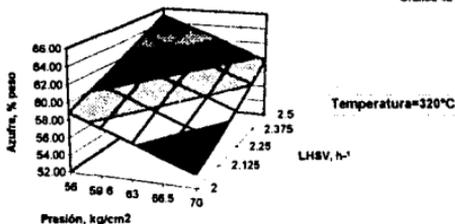
Gráfica 41



■ 20.00-25.00 ■ 25.00-30.00 □ 30.00-35.00 □ 35.00-40.00 ■ 40.00-45.00
 ■ 45.00-50.00 ■ 50.00-55.00 □ 55.00-60.00 □ 60.00-65.00

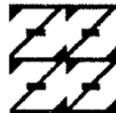
Diseño No.1 Nitrógeno Básico vs Presión y LHSV

Gráfica 42



■ 52.00-54.00 ■ 54.00-56.00 □ 56.00-58.00 □ 58.00-60.00
 ■ 60.00-62.00 ■ 62.00-64.00 □ 64.00-66.00

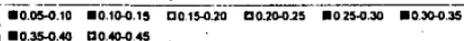
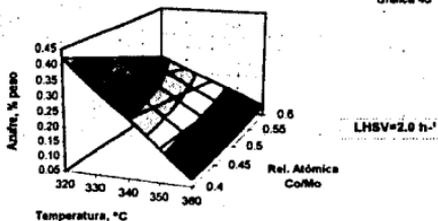
UNAM
 FES
 ZARAGOZA



LO HUMANO
 ES
 DE NUESTRA REFLEXIÓN

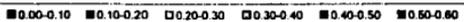
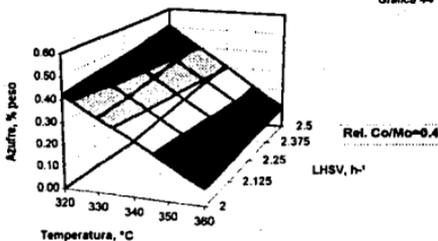
Diseño No.2 Azufre vs Temp. y Rel. Co/Mo

Gráfica 43



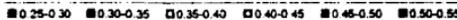
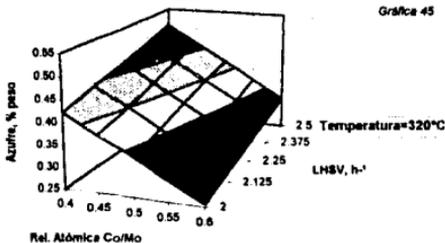
Diseño No.2 Azufre vs Temp. y LHSV

Gráfica 44

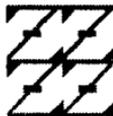


Diseño No.2 Azufre vs Rel. Co/Mo y LHSV

Gráfica 45



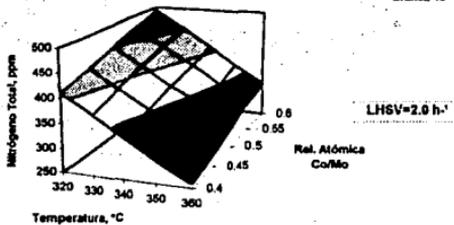
UNAM
FEB
ZARAGOZA



LO HUMANO
ES
DE NUESTRA REFLEXION

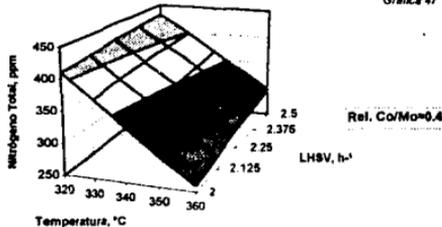
Diseño No.2 Nitrógeno Total vs Temp. y Rel. Co/Mo

Gráfica 46



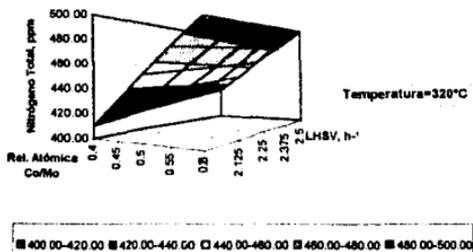
Diseño No.2 Nitrógeno Total vs Temp. y LHSV

Gráfica 47

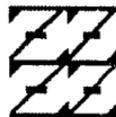


Diseño No.2 Nitrógeno Total vs Rel. Co/Mo y LHSV

Gráfica 48



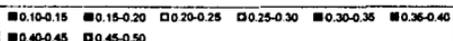
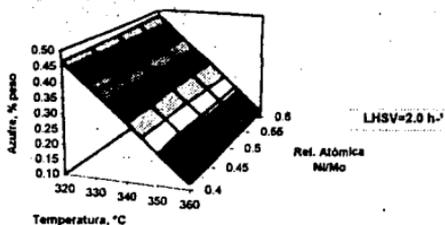
UNAM
FES
ZARAGOZA



LO HUMANO
ES
DE NUESTRA REFLEXIÓN

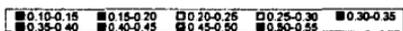
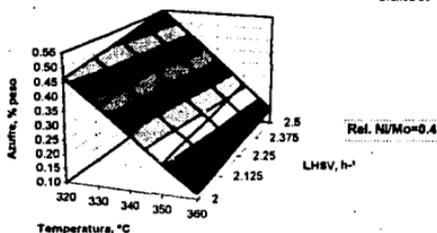
Diseño No.3 Azufre vs Temp. y Rel. Ni/Mo

Gráfica 49



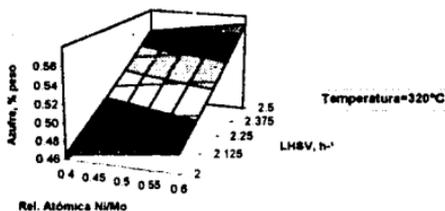
Diseño No.3 Azufre vs Temp. y LHSV

Gráfica 50



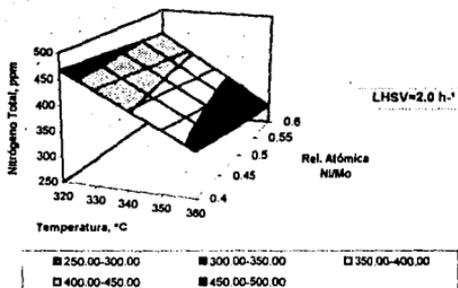
Diseño No.2 Azufre vs Rel. Ni/Mo y LHSV

Gráfica 51



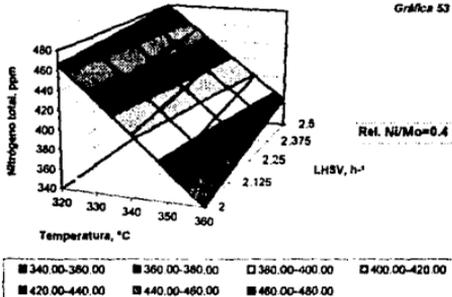
Diseño No.3 Nitrógeno Total vs Temp. y Rel. Ni/Mo

Gráfica 52



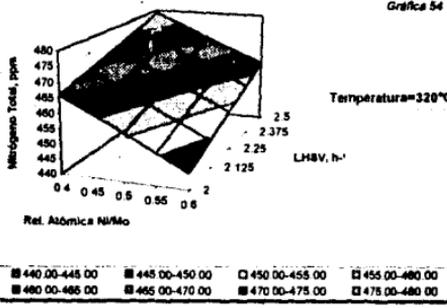
Diseño No.3 Nitrógeno Total vs Temp. y LHSV

Gráfica 53



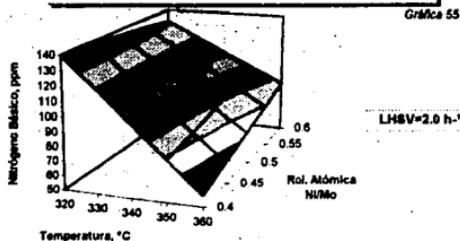
Diseño No.3 Nitrógeno Total vs Rel. Ni/Mo y LHSV

Gráfica 54



Diseño No.3 Nitrógeno Básico vs Temp. y Rel. Ni/Mo

Gráfica 55

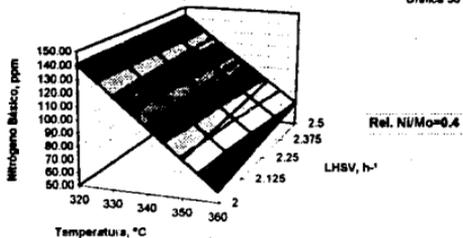


50.00-60.00	60.00-70.00	70.00-80.00	80.00-90.00	90.00-100.00
100.00-110.00	110.00-120.00	120.00-130.00	130.00-140.00	



Diseño No.3 Nitrógeno Básico vs Temp. y LHSV

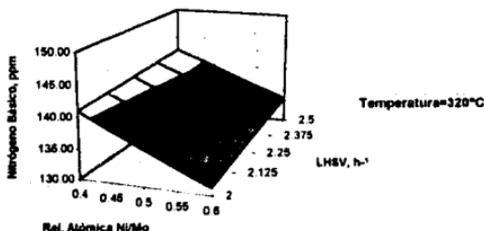
Gráfica 56



50.00-60.00	60.00-70.00	70.00-80.00	80.00-90.00	90.00-100.00
100.00-110.00	110.00-120.00	120.00-130.00	130.00-140.00	140.00-150.00

Diseño No.3 Nitrógeno Básico vs Rel. Ni/Mo y LHSV

Gráfica 57

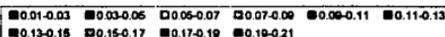
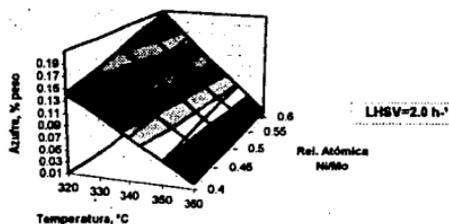


130.00-135.00	135.00-140.00	140.00-145.00	145.00-150.00
---------------	---------------	---------------	---------------



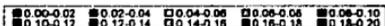
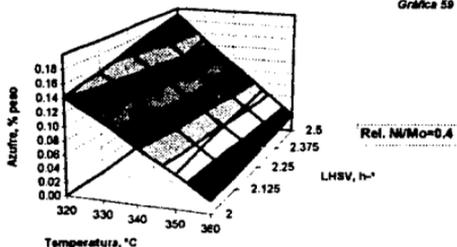
Diseño No.4 Azufre vs Temp. y Rel. Ni/Mo

Gráfica 58



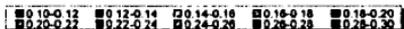
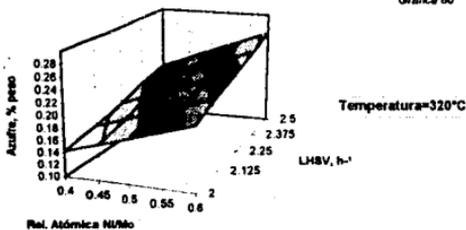
Diseño No.4 Azufre vs Temp. y LHSV

Gráfica 59

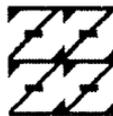


Diseño No.4 Azufre vs Rel. Ni/Mo y LHSV

Gráfica 60



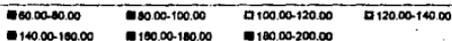
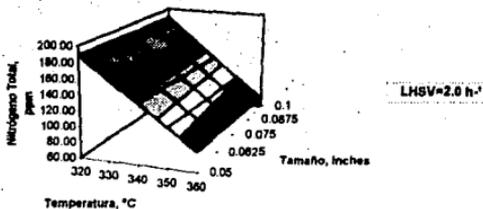
UNAM
FES
ZARAGOZA



LO HUMANO
SUE
DE NUESTRA REFLEXIÓN

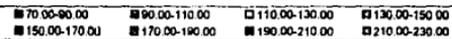
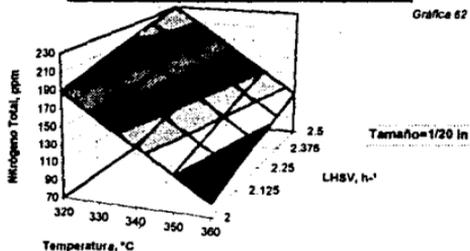
Diseño No.4 Nitrógeno Total vs Temp. y Tamaño (Co/Mo)

Gráfica 61



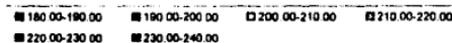
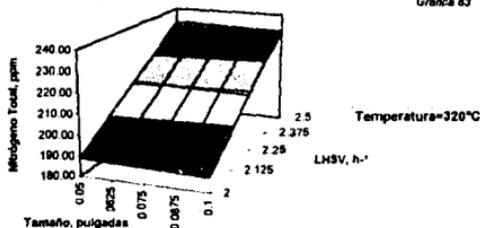
Diseño No.4 Nitrógeno Total vs Temp. y LHSV

Gráfica 62



Diseño No.4 Nitrógeno Total vs Tamaño y LHSV

Gráfica 63



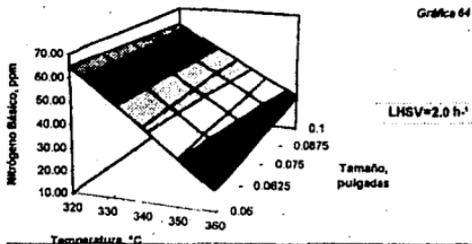
UNAM
FES
ZARAGOZA



LO HUMANO
ES
DE NUESTRA REFLEXIÓN

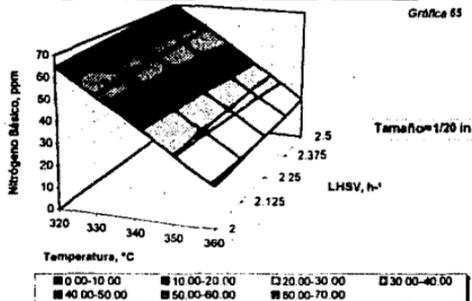
Diseño No.4 Nitrógeno Básico vs Temp. y tamaño (Co/Mo)

Gráfica 64



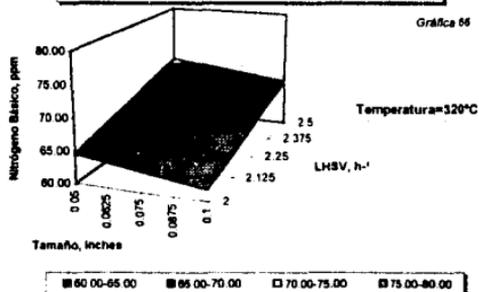
Diseño No.4 Nitrógeno Básico vs Temp. y LHSV

Gráfica 65



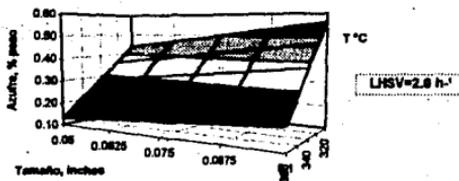
Diseño No.4 Nitrógeno Básico vs Tamaño (Co/Mo) y LHSV

Gráfica 66



Diseño No.5 Azufre vs Temp. y Tamaño (Ni/Mo)

Gráfica 67

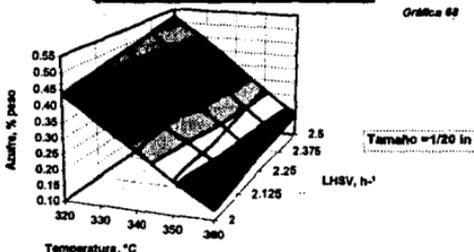


■ 0.16-0.20 ■ 0.20-0.30 □ 0.30-0.40 ■ 0.40-0.50 ■ 0.50-0.80



Diseño No.5 Azufre vs Temp. y LHSV

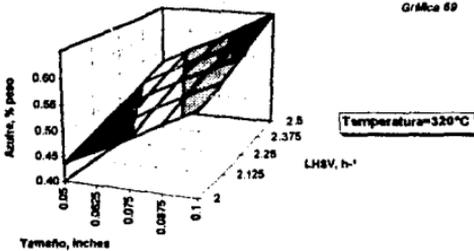
Gráfica 68



■ 0.10-0.15 ■ 0.15-0.20 □ 0.20-0.25 □ 0.25-0.30 ■ 0.30-0.36
■ 0.36-0.40 ■ 0.40-0.45 ■ 0.45-0.50 ■ 0.50-0.55

Diseño No.5 Azufre vs Tamaño (Ni/Mo) y LHSV

Gráfica 69

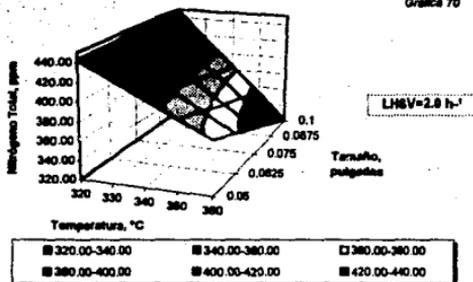


■ 0.40-0.46 ■ 0.45-0.50 □ 0.50-0.56 ■ 0.55-0.60 ■ 0.50-0.65



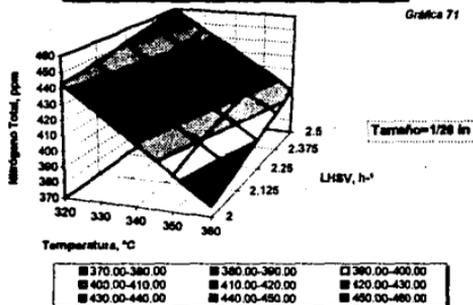
Diseño No.5 Nitrógeno Total vs Temp. y tamaño (NiMo)

Gráfica 70



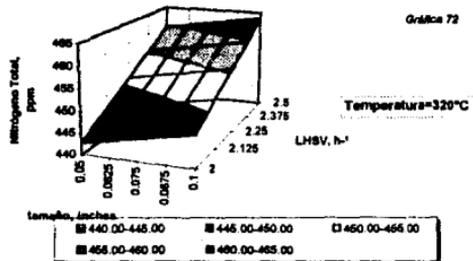
Diseño No.5 Nitrógeno Total vs Temp. y LHSV

Gráfica 71



Diseño No.5 Nitrógeno Total vs Tamaño (NiMo) y LHSV

Gráfica 72



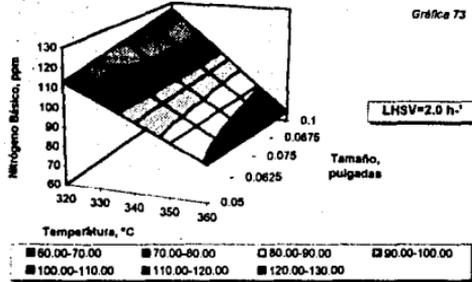
UNAM
FES
ZARAGOZA



LO HUMANO
ES
DE NUESTRA REFLEXIÓN

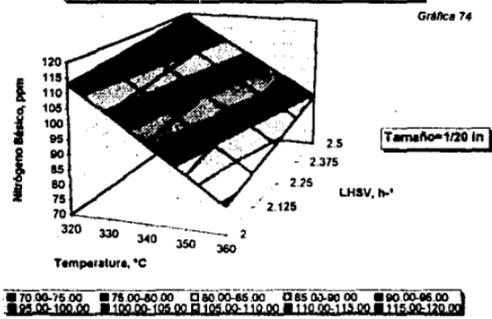
Diseño No.5 Nitrógeno Básico vs Temp. y Tamaño (NiMo)

Gráfica 73



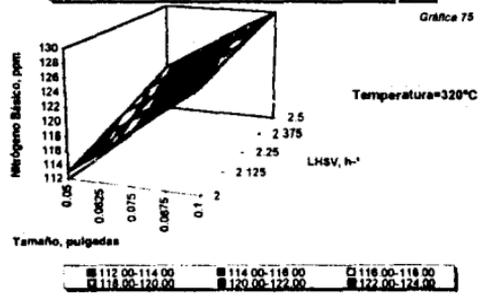
Diseño No.5 Nitrógeno Básico vs Temp. y LHSV

Gráfica 74



Diseño No.5 Nitrógeno Básico vs Tamaño (NiMo) y LHSV

Gráfica 75



UNAM
 FER
 ZARAGOZA

LO HUMANO
 E.S.
 DE NUESTRA REFLEXIÓN

ANEXO 5

**EVALUACIÓN DE MODELOS
CINÉTICOS**

