



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DEL PROCESO DE
HIDRODESULFURACIÓN DE NAFTA ESTABILIZADA
CON CATALIZADORES CoMo MODIFICADOS Y
CÓMO SE VE AFECTADA LA DISMINUCIÓN DE
AZUFRE Y LAS CONSECUENCIAS EN EL RON**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

ALBERTO ÁNGEL GUILLÉN CAPETILLO



MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Biblioteca Central

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS
VOCAL: ROGELIO CUEVAS GARCÍA
SECRETARIO: AÍDA GUTIÉRREZ ALEJNDRE
1er. SUPLENTE: TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA
2° SUPLENTE: RODOLFO ZANELLA SPECIA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**UNICAT. LABORATORIO 225 CONJUNTO E. FACULTAD DE QUÍMICA.
CIUDAD UNIVERSITARIA UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

DR. ROGELIO CUEVAS GARCÍA

SUSTENTANTE:

ALBERTO ÁNGEL GUILLÉN CAPETILLO

Dedicatorias

A mis padres Alberto Guillén Enríquez y Alejandra Capetillo que me han sabido guiar con su ejemplo de perseverancia, lucha, cariño, consejos, regaños, por todo lo que han y siguen haciendo por mí MUCHAS GRACIAS LOS AMO.

A mi hermanita Alejandra gracias por todo el apoyo que me das por siempre esforzarte en la cocina para que termine diciéndote que no me gustó, sabes que es broma cocinas bien rico te quiero.

A mi abuelita Gerarda en donde quiera que se encuentre MUCHAS GRACIAS por todo nunca te voy a olvidar.

A mis primos Iván, Salvador, Sergio a mis amigos William, Hugo, Edgar, Carlos Giovanni que siempre estaban dispuestos los fines de semana o el día que fuera para “relajarnos” de las tareas de la escuela o el trabajo. Sin olvidar a mis amigos de la prepa y la universidad.

A Paulina Munguía siempre dispuesta a hacer que dejara todo a un lado y me relajara, por todo tu apoyo, tus consejos, regaños gracias mi chica hermosa.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la facultad de Química por otorgarme las condiciones necesarias en mi vida profesional.

A mi asesor el Dr. Rogelio Cuevas García por darme la oportunidad, ayuda y consejos no sólo para realizar este trabajo sino también en mi persona. Lo considero como un amigo y un guía.

Al FONDO SENER-CONACYT-HIDROCARBUROS, Proyecto 117086
“Desarrollo de Catalizadores de Alta Selectividad para la Hidrodesulfuración Selectiva de Nafta de Desintegración Catalítica”

Al Proyecto INPAPIIT 114112

Contenido

Dedicatorias.....	3
Agradecimientos.....	4
Nomenclatura	7
Introducción	9
Antecedentes.....	13
Descripción del proceso de HDS en la refinería.....	13
Catalizadores utilizados en la HDS	14
Descripción general de la manera de operar el proceso HDS.....	16
Carga del catalizador	16
Sulfhidrado del catalizador	18
Preparación de carga.....	22
Sección de reacción.....	23
Descarga del reactor.....	23
Número de octano.....	25
Reacciones del proceso de Hidrodesulfuración	28
Efectos generales de las Condiciones de operación	31
Diseño Box-Behnken	32
Objetivo	33
Objetivos particulares	33
Desarrollo experimental.....	34
Carga de catalizador en el reactor.....	34
Sulfhidrado (activación) del catalizador.....	35
Reacción de HDS.....	36
Análisis de las muestras	38
Resultados y análisis de resultados	45
Reporte software DHA.....	46
Reporte PFPD	69
Eliminación de compuestos azufrados.....	73
Análisis del comportamiento de compuestos de carbón	75
Comportamiento por corrida.....	77
Análisis estadístico utilizado.	84
Superficies de respuesta.....	84
Diseño Box-Behnken	86

Función deseabilidad (d)	87
Superficie de respuesta para la HDS en función del LHSV	89
Superficie de respuesta para la HDS en función de la presión.....	91
Superficie de respuesta para la HDS en función de la temperatura.....	93
Superficie de respuesta para el RON en función del LHSV	96
Superficie de respuesta para el RON en función de la presión.	98
Superficie de respuesta para el RON en función de la temperatura	100
Comparación del catalizador comercial con dos catalizadores desarrollados en el laboratorio	106
Conclusiones	108
Apéndices	109
Apéndice 1	109
Apéndice 2	110
Apéndice 3	110
Bibliografía.....	113

Nomenclatura

Al ₂ O ₃	Alúmina
BP	Punto de ebullición
C-C	Enlace carbono carbono
CFR	Cooperative Fuel Research
CO	Monóxido de carbono
Co	Cobalto
CoMo	Cobalto molibdeno
C-S	Enlace carbono-azufre
CS ₂	Disulfuro de carbono
DHA	Detailed hydrocarbon analysis
DMDS	Dimetil disulfuro
DMS	Dimetil sulfuro
EM	Etil mercaptano
EtOH	Etanol
F1	Metodo research o RON
F2	Metodo motor o MON
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FID	Detector de Ionizacion de llama
H ₂	Hidrógeno
H ₂ S	Ácido sulfhídrico
H _c	Hidrocarburos
HDS	Hidrodeshidrosulfuración
HYC	Mild hydrocracking
HYD	Hidrogenación
K	Potasio
LHSV	Liquid Hourly Space Velocity
MgO	Óxido de magnesio
Mo	Molibdeno
MON	Número de octano de motor
MoO ₃	Trióxido de molibdeno
MoS ₂	Disulfuro de molibdeno
MSR	Metodología de Superficies de Respuesta
MTBE	Metil terbutil eter
MW	Peso molecular
NBM	N-butyl mercaptano
Ni	Niquel
NO _x	Óxidos de nitrógeno
OxMF	Fraccion masa de oxígeno
P	Presión
PEMEX	Petroleos Mexicanos
PFPD	Detector Fotométrico de Flama Pulsada
PIANO	Parafinas, Isoparafinas, Aromáticos, Naftenos y Olefinas
ppm	Partes por millón

RF	Factor de respuesta
R-HDS	Reactor de hidrodesulfuración
RI	Índice de retención
RON	Número de octano de investigación
RP	Resto del país
RPM	Revoluciones por minuto
RT	Tiempo de retención
SOx	Óxidos de azufre
SpGrav	Gravedad específica
T	Temperatura
TAME	Teramil metil eter
TE	Torre estabilizadora
TNPS	Ternonil disulfuro
ZF	Zona fronteriza
ZM	Zonas metropolitanas

Introducción

Las emisiones de azufre a la atmósfera son un gran problema para nuestro país puesto que son causas de la contaminación ambiental. Existen distintas fuentes de esas emisiones como los volcanes, que son una fuente natural, el consumo de combustibles fósiles que contienen azufre, tal es el caso de los vehículos de motor, la producción energética y térmica, éstas son consideradas como fuentes artificiales.

La gasolina que utilizamos en nuestros vehículos contiene compuestos de azufre y nitrógeno, al llevarse a cabo la combustión de la gasolina se forman óxidos de nitrógeno (NOx), monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (Hc) y óxidos de azufre (SOx). Los SOx y NOx se identifican entre los causantes en la lluvia ácida. Esta que se genera al reaccionar los óxidos de azufre y nitrógeno con el agua que se encuentra en las nubes y producen ácido sulfúrico y ácido nítrico. La lluvia ácida causa varios deterioros al caer en plantas, edificios y suelo. Además su presencia acarrea problemas de salud. Por ejemplo la emisión de hidrocarburos, en el caso del benceno, es venenoso por sí mismo, y la exposición a este gas provoca irritaciones de piel ojos y conductos respiratorios, si el nivel es muy alto provoca mareos, dolores de cabeza y náuseas, también es uno de los múltiples causantes de cáncer, los hidrocarburos al reaccionar con los óxidos de nitrógeno por acción de la luz solar y a temperaturas elevadas, forman ozono a nivel del suelo, el cual puede causar irritación de los ojos, tos, jadeo, insuficiencia respiratoria y trastornos pulmonares¹. Por esto se implementan varias normas para proteger el medio ambiente de su presencia. Para evitar los hidrocarburos NOx y CO se implementó el uso de los convertidores catalíticos en los vehículos.

El convertidor catalítico es una forma de moderar la emisión de contaminantes emitidos por los automóviles, provoca que los compuestos que son emitidos mediante la combustión de la gasolina se recombinen dando lugar a compuestos menos dañinos, aunque no impide que se sigan emitiendo contaminantes al medio ambiente. El convertidor catalítico es un reactor instalado en el múltiple del escape y su objetivo principal es evitar la emisión al medio ambiente de compuestos nocivos². Un ejemplo de esto son los hidrocarburos que no fueron quemados en su totalidad durante la combustión por falta de oxígeno. De manera similar se produce monóxido de carbono CO. Los óxidos de nitrógeno son formados a partir del nitrógeno que se encuentra presente en el aire en concentraciones del 79%, debido a las altas temperaturas que existen en el motor el nitrógeno se oxida formando pequeñas cantidades de óxidos de nitrógeno. Pero los óxidos de azufre siguen siendo emitidos a la atmósfera.

Los óxidos de azufre son un veneno para el catalizador del convertidor catalítico, al recubrir las superficies de trabajo, los sitios activos de su superficie, lo que ocasiona que no pueda ponerse en contacto con los gases que debe tratar y emitiéndolos a la atmósfera. Por esto, las normas sobre contaminación ambiental son más estrictas con respecto al contenido de azufre en los combustibles, así que, emiten normas para especificar las condiciones generales de las gasolinas y el diesel.

La norma que especifica en México las condiciones que debe cumplir la gasolina es NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, la cual señala que el contenido de azufre debe ser en todo el país de 30 ppm promedio en gasolina Premium y 80 ppm máximo en la gasolina magna. El reto de alcanzar contenidos de azufre tan bajos nos lleva a la necesidad de crear nuevas tecnologías para reducir, o en mejor caso, eliminar el contenido de azufre en gasolinas³.

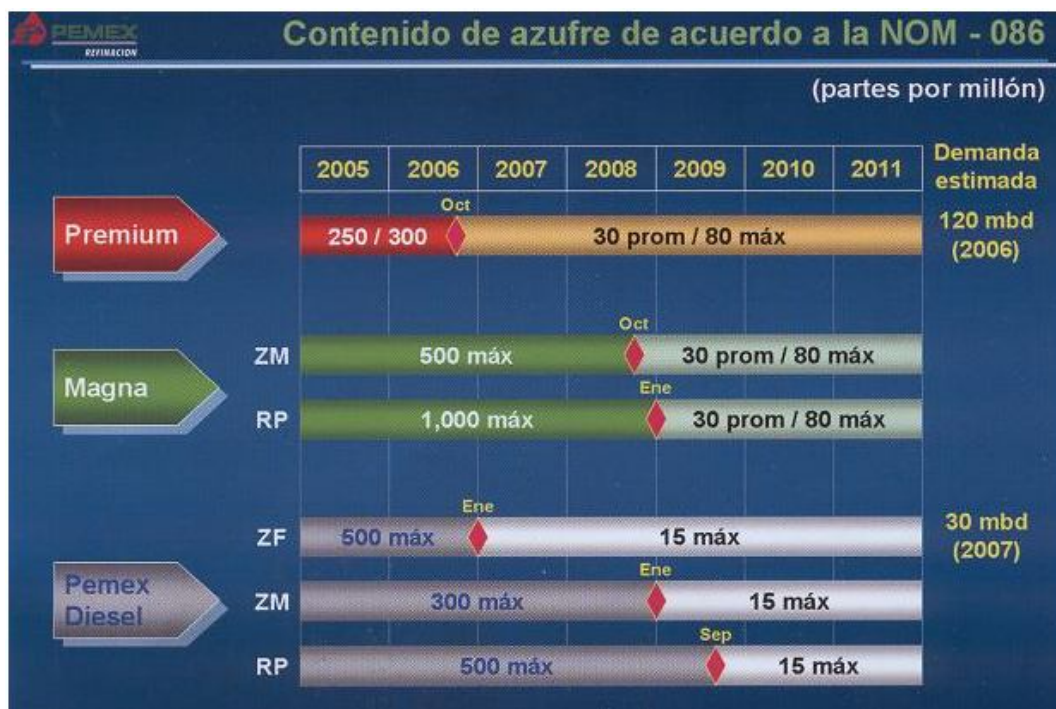


Figura 1 Contenido de azufre en combustibles de acuerdo a la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, donde: ZM= Zonas metropolitanas (Valle de México, Guadalajara y Monterrey); RP= Resto del país; ZF= Zona fronteriza⁴

Una tecnología de eliminación de azufre utilizada en las refinerías es la hidrodesulfuración (HDS). La HDS es un proceso de refinación catalítica que utiliza un catalizador selectivo, en combinación con una corriente de gas rica en hidrógeno, para descomponer los hetero-compuestos de azufre, oxígeno, nitrógeno, cloruros y compuestos metálicos así como para saturar las olefinas presentes en la gasolina⁵.

El proceso que se sigue en las refinerías para la producción de gasolina es, a grandes rasgos, el siguiente: el petróleo crudo se somete a una destilación atmosférica, la cual separa los distintos componentes del crudo por su punto de ebullición, teniendo como componentes más ligeros, generalmente gases. En el rango de compuestos C6-C13 se obtiene lo que suelen llamar gasolina primaria y también se separan componentes más pesados como el residuo primario, entre otros.

La gasolina primaria se estabiliza y se manda al proceso de hidrodesulfuración. Este se encarga de disminuir el contenido de azufre. Su producto, posteriormente, se envía a la reformadora que se encarga de elevar el octanaje en la gasolina.

Los componentes más pesados se separan una vez más por una destilación al vacío, los componentes más ligeros se envían a la unidad Fluid Catalytic Cracking (FCC) obteniendo de ésta gasolina catalítica que contiene la mayor parte de azufre de las gasolinas (60-95%).

Se utilizará gasolina estabilizada para este trabajo, debido a que es un corte real que se envía directamente a la HDS.

Un punto importante en la producción de gasolina, aparte de disminuir su contenido de azufre, es que el número de octano se vea afectado en el menor grado posible.

El número de octano es una medida que representa la resistencia de la gasolina a la detonación prematura cuando se expone a calor y presión en la cámara de combustión de un motor de combustión interna, de tal manera que se libere o se produzca la máxima cantidad de energía útil^{6 7}.

El número de octano se ve afectado durante el proceso de HDS por las reacciones que se dan en este proceso, por ejemplo, las olefinas reaccionan para dar parafinas que tienen un número de octano menor, ocasionando que, al encontrarse en la gasolina una menor cantidad de hidrocarburos que aporten mayor número de octano, la gasolina sea de menor calidad. Aunque algunas reacciones se ven favorecidas a ciertas condiciones de operación o por ciertas características del catalizador empleado, éstas pueden ser una solución al problema que nos enfrentamos.

En resumen se requiere realizar el proceso de HDS sin causar una gran disminución en el número de octano, efecto debido a la reacción de hidrogenación de olefinas. Existen muy pocos trabajos donde se realiza el estudio de ambos procesos de manera simultánea y en especial para un corte real. Por supuesto, este estudio no se ha realizado con una nafta mexicana.

Por lo tanto, se debe evaluar el efecto de las condiciones de operación en ambas reacciones. Para el análisis de las condiciones de trabajo se necesita un cierto número de evaluaciones, a diferentes condiciones de operación para conocer el comportamiento que siguen los diferentes compuestos contenidos en la gasolina, y posteriormente decidir qué condiciones son las óptimas para llevar a cabo el proceso de HDS para el catalizador dado.

El estudio de diversas condiciones de operación en el proceso de HDS a nivel industrial implica gastos prohibitivos, así que, en este trabajo se trabajará el proceso de HDS a nivel laboratorio, con el fin de encontrar las mejores condiciones de operación para que el contenido de compuestos de azufre disminuya lo máximo posible sin que el número de octano se vea afectado en gran medida.

Para un trabajo de esta magnitud, primero se requiere implementar el proceso de HDS a nivel laboratorio, lo cual incluye adaptar un reactor para operación en condiciones de presión medias y la implantación del análisis de las reacciones con un cromatógrafo de gases con detectores del tipo Detector Fotométrico de Flama Pulsada (PFPD), y un Detector de Ionización de Llama (FID), con la finalidad que puedan ser detectados los compuestos que constituyen la gasolina así como los compuestos de azufre. Por último la utilización de un programa de análisis, que determine un análisis PIANO (Parafinas, Isoparafinas, Aromáticos, Naftenos y Olefinas) así como el cálculo del número de octano de investigación (RON) de las diferentes muestras.

Finalmente se evaluará un catalizador comercial variando las condiciones de operación temperatura, presión y espacio velocidad (Liquid Hourly Space Velocity LHSV), con la finalidad de encontrar las condiciones a las que se reduzca el contenido de azufre, si es posible en su totalidad, sin que el RON se vea afectado.

Antecedentes

Como se señala en la introducción, el presente trabajo trata de implementar el proceso de hidrodesulfuración (HDS) a nivel laboratorio, por esto, presentamos un resumen de la descripción del proceso de HDS industrial. A continuación se presentará de manera general cómo se opera el proceso de HDS en PEMEX. En nuestra experimentación trataremos de seguir estas guías propuestas.

Descripción del proceso de HDS en la refinería.

Una descripción general del proceso de HDS en las refinerías se describe a continuación:

1. La alimentación de la nafta llega al tanque de carga a 35-40°C.
2. La carga se precalienta, y se le une una corriente de gas rica en hidrógeno, la carga vaporizada se sigue calentando hasta alcanzar la temperatura de entrada del reactor (290-325°C).
3. La mezcla de gasolina e hidrógeno entra al reactor donde se llevan a cabo las reacciones de hidrotratamiento.
4. El efluente del reactor sale por un banco de enfriadores para disminuir su temperatura de 305-330°C hasta 40-45°C para llegar al tanque separador, en este recipiente la fase líquida se envía a la sección de estabilización y fraccionamiento y la fase gaseosa rica en hidrógeno se envía a recirculación.
5. En la sección de estabilización se separan los hidrocarburos ligeros del efluente del reactor por medio de una torre estabilizadora y una torre fraccionadora.

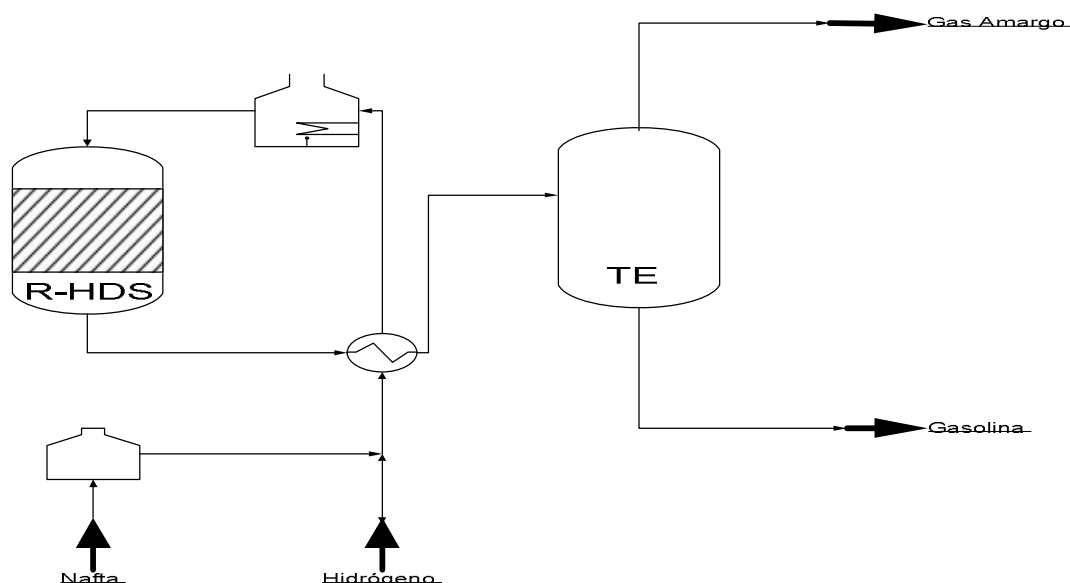


Figura 2 Diagrama general del proceso de HDS donde: R-HDS= Reactor de hidrodesulfuración; TE= Torre estabilizadora.

Catalizadores utilizados en la HDS

La integración del proceso catalítico de hidrodesulfuración fue en los años cuarenta, en sus primeros cinco años en el proceso se consideró el uso de óxidos de hierro y vanadio entre otros, fue en 1945 cuando se integró el óxido de molibdeno como elemento activo soportado en alúminas de alta porosidad y baja área superficial.

En forma general los catalizadores de hidrodesulfuración están constituidos por:

- Metales activos.
- Promotores catalíticos.
- Aditivos.
- Soporte.

Metales activos: Es el elemento que imparte la actividad catalítica de mayor efecto en las reacciones de hidrogenación encontrándose entre estos al molibdeno como uno de los más activos y de alta aplicación industrial.

Promotores catalíticos: Se les denomina así a los agentes que actúan en forma sinérgica con el metal activo, permitiendo incrementar selectivamente una reacción en especial, encontrándose entre estos al níquel, cobalto, fósforo y sílice.

Las funciones del promotor catalítico son:

- Incremento en la dispersión del metal activo.
- Incremento en la reducción del MoO_3 para su posterior sulfhidración.
- Control de la actividad mediante su presencia de las estructuras del MoS_2 .
- Disminución de la velocidad de desactivación del catalizador.

Aditivos los dividiremos en dos grupos.

Aditivos de estabilidad mecánica: Mediante su interacción con la estructura del soporte (Al_2O_3) permiten controlar las propiedades estructurales como son: área superficial, volumen de poro y densidad, permitiendo controlar la resistencia a la fractura y atrición. Teniendo como ejemplo de estos aditivos al boro, titanio, grafito y zirconio entre otros.

Aditivos de estabilidad térmica e hidrotérmica: participan directamente sobre el soporte (Al_2O_3) como almacenadores de iones oxígeno permitiendo que las estructuras cristalinas de la red de Al_2O_3 permanezcan estables, permitiendo que los catalizadores puedan ser expuestos a temperaturas superiores a las convencionales. Como aditivos de este tipo podemos mencionar al lantano y cerio.

Soporte: tiene como función principal el soportar las especies activas y aditivos que forman el catalizador encontrándose entre los de uso más común las alúminas activas y en especial la gama alúmina. Una gran variedad de formas, tamaño de partículas del soporte, así como propiedades texturales diversas se combinan para lograr un mayor aprovechamiento de los metales activos al disponer de elevadas áreas de contacto con el hidrocarburo, cuidando los requerimientos del proceso, como son tamaño de molécula a hidrotratar, diseño del reactor, capacidad térmica del reactor, caídas de presión máximas permisibles en el sistema, etc. Estos aspectos son plasmados en la tabla de propiedades físicas y químicas de los soportes de los catalizadores de hidrotratamiento.

Los catalizadores de hidrodesulfuración pueden ser elaborados por diferentes rutas tecnológicas encontrándose entre las más comunes las siguientes:

Etapas de integración

- Integración másica.
- Integración por coprecipitación.
- Impregnación de metales activos y promotores con soporte de alúmina activa, empleando técnicas de:
 - Inmersión (mojado incipiente o ahogado) en soluciones impregnantes
 - Rociado de soluciones impregnantes.

Etapas de tratamiento térmico.

Los soportes conteniendo los metales activos, son calcinados en atmósferas oxidantes a temperaturas máximas de 450°C, obteniendo como resultados óxidos del metal activo y aditivos sulfurados en la alúmina activa.

Es importante mencionar que los catalizadores requieren de una etapa de activación (sulfhidración), previo al inicio de la operación normal.

El sulfhidrado del catalizador (etapa de activación) 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 contenidos en el catalizador (estado inactivo), a sulfuros metálicos (estado activo), la omisión de esta etapa representa una pérdida de 10-20% de la actividad del catalizador.

Descripción general de la manera de operar el proceso HDS⁸.

A nivel industrial cada ciclo de catalizador cumple en el proceso de HDS los siguientes procedimientos:

- I. Carga del catalizador.
- II. Sulfhidrado (activación) del catalizador.
- III. Preparación de carga.
- IV. Reacción.
- V. Descarga del reactor.

Carga del catalizador

La metodología que se sigue en la carga del catalizador se divide en dos partes. Los aspectos básicos y la carga del catalizador. Se describirán los aspectos básicos y se mencionarán tres métodos de carga de catalizador, aunque sólo se describirá el método de cargado convencional de catalizador y alúmina debido a que es el que utilizaremos a nivel laboratorio; los diferentes métodos de carga de catalizador son 3 (sin contar los aspectos básicos que son previos a la carga del catalizador) estos son:

- a) Aspectos básicos para el cargado del catalizador.
 - b) Cargado convencional de catalizador y alúmina.
 - c) Cargado denso de catalizador.
 - d) Cargado de catalizador sulfhidrado fuera del reactor.
- a) Aspectos básicos para el cargado del catalizador
 1. Efectuar la limpieza del reactor: se recomienda usar un sistema de succión a vacío para eliminar el polvo sobre los internos del reactor.
 2. Inspeccionar minuciosamente los internos del reactor y reparar las posibles fallas, antes del cargado del catalizador.
 3. Debe minimizarse la exposición del catalizador a la atmósfera debido a su capacidad higroscópica. Si el ambiente en el que se encuentra el catalizador es húmedo, se deben cubrir perfectamente las áreas en que se maneje.
 4. Asegurarse que el reactor, cambiadores, hornos y demás equipo involucrado se encuentren limpios y secos. Por seguridad en zonas muy húmedas es recomendable mantener un flujo de aire seco o nitrógeno a través del reactor para evitar que el catalizador absorba humedad.
 5. Se deberá llevar un inventario del catalizador que se va cargando en el reactor, así como, de la alúmina empleada como soporte.
 6. El cargado del catalizador deberá efectuarse de acuerdo al diagrama de cargado correspondiente. Este diagrama debe especificar: altura de las camas inferiores y superiores de alúmina, altura de lecho catalítico, nivel de colocación de las canastas de distribución, altura de catalizador de sello y claro, el diámetro del reactor y la distancia entre líneas de tangencia (Ver figura 3). Es necesario que cada uno de los niveles citados se marque correctamente en el reactor en los cuatro puntos cardinales.

7. En la parte inferior del reactor: las bajantes de los reactores deberán ser llenadas con el tipo de alúmina indicado en el diagrama de cargado. En la parte superior del reactor: cargar las capas de alúmina tal como se indica en el diagrama de cargado y asegurarse de no exceder la línea tangencial del reactor, también checar que la distancia entre la capa superior de soporte y la entrada del plato distribuidor, sea la especificada en el diagrama de diseño del reactor.

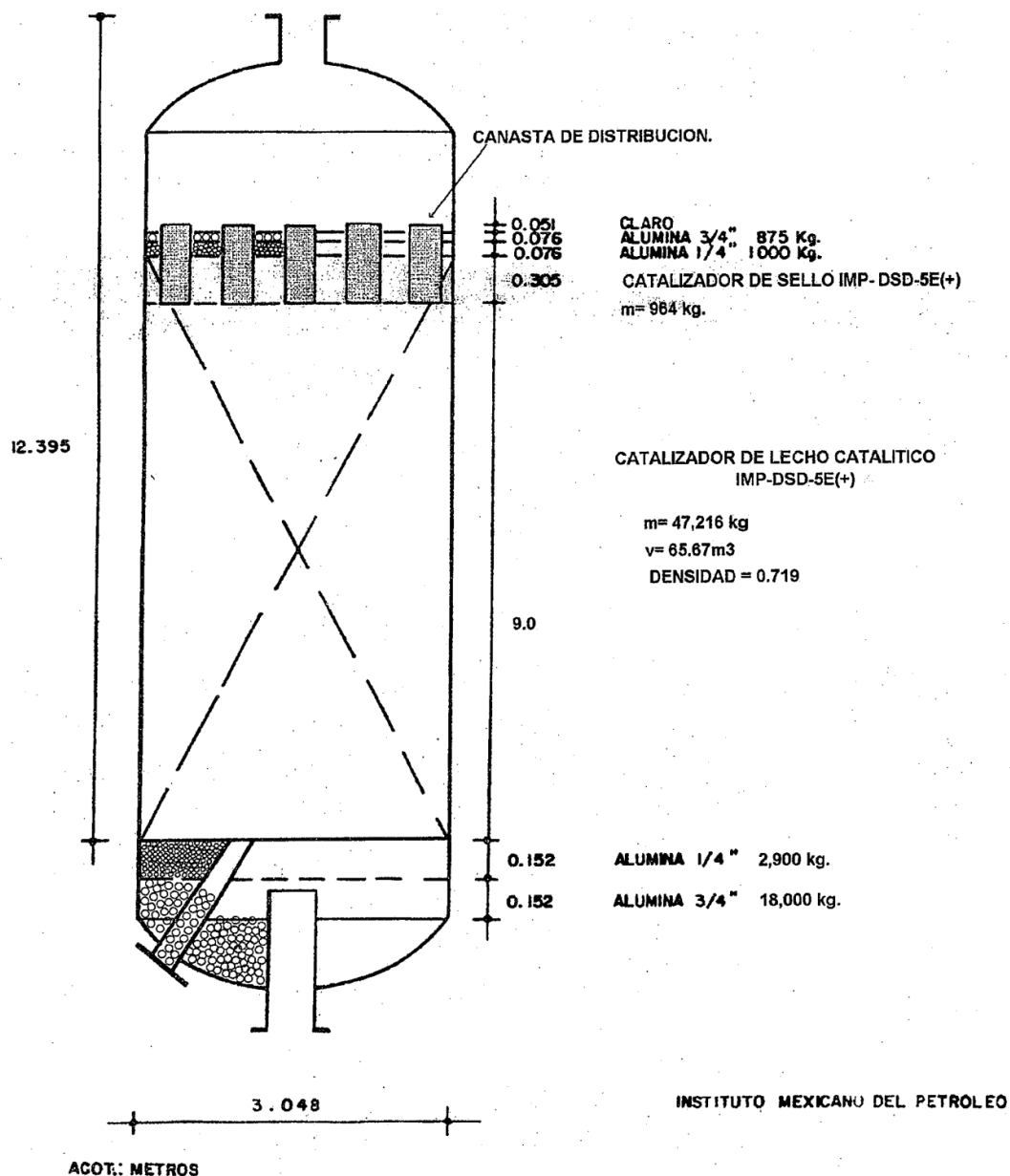


Figura 3 Diagrama de la distribución de las diferentes capas de materiales en el cargado de catalizador⁵ dentro de un reactor de HDS.

b) Cargado convencional de catalizador y alúmina

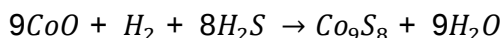
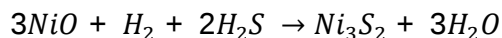
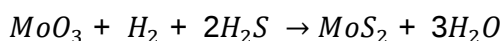
1. Sujetar perfectamente una manga a la tolva fija en la parte superior del reactor, con una longitud tal que no llegue al fondo del reactor, sino que haya una holgura de 1.5m, de igual forma deberá haber una distancia de 30cm entre la entrada del reactor y la salida de la tolva fija.
2. Debe evitarse la caída libre del catalizador desde la tolva fija hasta el fondo del reactor, a fin de no quebrar el catalizador y reducir la formación de finos. Para esto se requiere que la manga esté totalmente empacada de catalizador.
3. La cantidad total estimada de catalizador a cargar deberá dividirse en, cuando menos tres partes, a fin de establecer los tiempos en los que se checará la densidad de cargado que se lleve en ese momento y hacer los ajustes que se requieran. Buscar siempre una densidad de cargado uniforme en el reactor.
4. Al terminar las actividades de cargado, determinar la densidad promedio de cargado del lecho catalítico, la cual debe ser usada para cálculos de espacio velocidad de la planta. Se considera como lecho catalítico, el catalizador cargado hasta la altura donde se colocan las canastas de distribución. Verificar las cantidades totales de catalizador y alúmina empleados.
5. El reactor deberá cerrarse al momento de concluir las actividades de carga para evitar que el catalizador absorba humedad. Se recomienda mantener presión positiva hasta que se inicie el arranque de la unidad.

Sulfhidrado del catalizador

Esta etapa 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 contenidos en el catalizador (estado inactivo), a sulfuros metálicos (estado activo).

Los compuestos usados como agentes sulfhidrantes y sus principales características físicas se enlistan en la tabla 1. El agente sulfhidrante deberá descomponer fácilmente y liberar una cantidad alta de azufre a temperaturas de 230°C⁹.

En el sulfhidrado del catalizador los óxidos metálicos se transforman en sulfuros metálicos de acuerdo a las siguientes reacciones:



Estas reacciones se llevan a cabo en 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 de oxígeno y formar agua, de lo contrario, la tendencia será a formar óxidos menores o metales puros los que difícilmente son convertidos a sulfuros metálicos^{10 11}.

El proceso de sulfhidrado puede efectuarse tanto fuera del reactor como en la unidad de proceso. Sólo se describirá el sulfhidrado en la unidad de proceso, debido a que utilizaremos este método en el actual trabajo, pero, tome en cuenta que no es el único que existe. Entonces el proceso se realiza en el siguiente orden:

- a) Aspectos básicos de sulfhidrado
- b) Sulfhidrado con carga normal a la planta más agente sulfhidrante
- c) Sulfhidrado fuera del reactor

Tabla 1 Características de agentes sulfhidrantes (DMDS) dimetil disulfuro (DMS) dimetil sulfuro (NBM) N-butil mercaptano (EM) etil mercaptano (CS₂) disulfuro de carbono (TNPS) tertonil disulfuro⁸.

	DMDS	DMS	TNPS	NBM	EM	CS ₂
Peso molecular	94.2	62.1	414	90.2	62.1	76.0
Temperatura de ebullición °C	229.5	36-39	160	96-100	34-36	46
Contenido de azufre %peso	67.2	51.1	37.0	34.8	51.2	84.2
Densidad esp. 20/4°C	1.063	0.851	1.036	0.846	0.843	1.260
Presión de vapor PSIA a 38°C	0.54 a 25°C	14.9	-	1.6	16.2	11.1
Temperatura de inflamación °C	24	<0	121	-7	<0	-30
Viscosidad cps a 20°C	0.62	0.28	4.1-6.6 a 99°C	0.5	0.23	0.36
Temperatura de descomposición °C	200	250	160	225	200	175
Solubilidad en agua	0.25	0.63	insoluble	0.057	0.67	0.1

- a) Aspectos básicos de sulfhidrado

1. Se efectúan los siguientes movimientos:

- Cerrar todas las purgas y venteos.
- Cerrar todas las conexiones de instrumentos.
- Cerrar las válvulas de succión y descarga de las bombas de carga.
- Bloquear líneas de entrada y salida de la sección de reacción.
- Abrir válvulas de succión y descarga del compresor de recirculación.

2. Preparar la sección de reacción haciendo vacío a 200 mmHg y rompiéndolo con nitrógeno hasta 200g/cm^2 ; repetir esta operación hasta que la concentración máxima de oxígeno presente en el sistema sea de 0.2% mol máximo. De tardarse más de una hora en la eliminación de oxígeno, significa que existe una entrada de aire al sistema, por lo que deberá verificarse que estén cerradas todas las válvulas de purga, venteos y bloqueos. La pérdida de vacío no debe ser mayor de 25mmHg durante 3 h.
3. Una vez alcanzada la condición del punto anterior, nuevamente hacer vacío a 200mmHg pero esta ocasión romperlo con hidrógeno.
4. Presionar la sección de reacción hasta alcanzar 7Kg/cm^2 verificar que no haya fugas en el sistema.
5. Aumentar a presión de la sección de reacción hasta la presión de operación. Poner en servicio la válvula automática de control de presión de la sección de reacción, fijar su punto de control en la presión normal de operación.
6. Abrir la válvula de la línea de succión del compresor del gas de recirculación y ponerlo en operación de acuerdo al procedimiento de arranque de este equipo. Iniciar la recirculación máxima de hidrógeno a través de la sección de reacción. Vigilar constantemente el correcto funcionamiento del compresor.
7. Poner en operación el calentador de carga al reactor, de acuerdo al procedimiento de arranque de este equipo.

b) Sulfhidrado con carga normal a la planta más un agente sulfhidrante

Se ha encontrado que el DMDS (dimetil disulfuro) es el agente sulfhidrante más eficiente, de fácil manejo, de fácil descomposición y relativamente, poco oloroso.

Procedimiento de sulfhidrado

1. Aumentar gradualmente la temperatura a una velocidad de 30°C/h hasta alcanzar 150°C en la entrada del reactor (5h aprox.) a esta temperatura se lleva a cabo el secado del lecho catalítico. Estabilizar la temperatura durante 2 h.
2. Aumentar la temperatura de entrada al reactor hasta 230°C a una razón de 20°C/h . Estabilizar la temperatura durante 2 h.
3. Drenar el agua del separador de alta presión hasta que salga hidrógeno por la línea de purga. Verificar que circule agua de enfriamiento en los condensadores del efluente del reactor.
4. Admitir carga normal a la planta ajustando el flujo al 60% vol., del valor diseño. Mantener la relación $\text{H}_2/\text{H}_\text{C}$ en el valor típico de operación normal de la unidad.

5. Alinear la recirculación que enlaza al separador de alta presión para evitar el paso de hidrógeno hacia el acumulador de carga. Abrir totalmente la válvula de bloqueo de la línea de recirculación y regular el envío de líquido hacia el acumulador de carga.
6. Una vez establecido el flujo de carga a la planta y manteniendo los niveles normales en el separador de alta presión y el acumulador de carga bloquear la admisión de carga a fin de establecer el circuito cerrado para el sulfhidrado.
7. Iniciar la adición de agente sulfhidrante en una cantidad suficiente para tener un contenido total de azufre en la entrada del reactor de:
 - 0.3 a 0.7 %peso cuando la carga es nafta amarga.
 - 0.7 a 2.0 %peso cuando la carga es diesel.

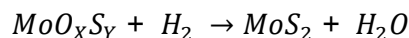
Se recomienda iniciar con concentraciones totales bajas de azufre en la entrada del reactor durante las primeras horas de sulfhidrado, a fin de moderar la exotermicidad en el reactor.

8. Una vez estabilizada la temperatura en el lecho catalítico y establecidos los flujos de recirculación de la carga, hidrógeno y agente sulfhidrante considerar aquí como inicio de sulfhidrado.
9. Drenar cada hora y cuantificar durante toda la etapa del sulfhidrado el agua de reacción condensada y purgada en el separador de alta presión.
10. Durante el sulfhidrado efectuar análisis físicos y químicos a las corrientes para poder establecer la cantidad de azufre depositada en el catalizador.
11. Estimar por medio de un balance de azufre el tiempo requerido para depositar la cantidad recomendada de azufre en el catalizador.
12. Dado que las reacciones de sulfhidrado consumen hidrógeno, admitir hidrógeno de reposición cada vez que sea necesario.
13. Mantener estas condiciones hasta que se detecte un incremento en la concentración de ácido sulfhídrico.
14. Cuando se incrementa la concentración del ácido sulfhídrico en el gas de recirculación (incrementos del orden de 1000ppm) aumentar 20° C la temperatura de entrada del reactor.
15. Analizar el contenido de ácido sulfhídrico en el gas de recirculación si este valor es sustancialmente menor al valor de incremento de concentración, significa que el catalizador continúa reteniendo azufre; por lo tanto deberá detenerse el aumento de temperatura hasta que se incremente otra vez la concentración de ácido sulfhídrico en el gas de recirculación.
16. Continuar con la secuencia marcada en los dos puntos anteriores hasta alcanzar 290° C, máximo de temperatura en la entrada del reactor.
17. Cuando la cantidad de azufre depositada en el catalizador sea igual a la cantidad recomendada y la concentración de azufre sea la misma en la entrada y salida del reactor dar por concluido el sulfhidrado.
18. Suspender la adición de agente sulfhidrante, establecer flujo de carga a la unidad y continuar con el procedimiento de arranque normal de la unidad.

c) Sulfhidrado fuera del reactor¹²

En este procedimiento se distribuye azufre sobre el catalizador mediante un sistema de impregnación rotatorio empleando para ello compuestos órganosulfurosos mezclados con una solución de un solvente alifático ligero. La concentración de la solución es ajustada de acuerdo al volumen de poro y al contenido metálico, para obtener el nivel de azufre deseado en el catalizador.

Los compuestos órganosulfurosos deben ser no volátiles, no pirofóricos, y que reaccionen fácilmente para formar en el reactor ácido sulfhídrico y alcanos. Mediante esta tecnología los óxidos metálicos no son inmediatamente convertidos a sulfuros sino que el azufre se fija al catalizador en forma de oxisulfuros y finalmente la activación se presentaría, ya en el reactor, de acuerdo a la siguiente reacción:



Preparación de carga.

Ahora se describe el proceso de la reacción de HDS y en la figura 4 se muestra un diagrama de flujo de proceso de la misma reacción

La alimentación de nafta proveniente del tanque de almacenamiento y/o de la planta de destilación atmosférica a las condiciones de 35-40°C y 4-7Kg/cm² man., pasa por los filtros de carga con el fin de eliminar los sólidos que pudieran estar presentes en esta corriente.

La nafta llega al tanque de carga C-1 a las condiciones de 35-40°C y 25-30Kg/cm² man., en donde se elimina el agua que puede ser arrastrada por la carga mediante la línea de purga del recipiente. La carga se envía por medio de las bombas de alimentación a una presión entre 35-40Kg/cm² man., a precalentarse a los intercambiadores de calor E-1 en los cuales el efluente del reactor cede parte de su calor para incrementar la temperatura de la carga desde 40-50°C hasta 270-285°C y su consiguiente vaporización parcial, a esta se le une una corriente de gas rica en hidrógeno a 85-90°C y 35-40Kg/cm² man., la cual está formada por la mezcla de las corrientes de gas hidrógeno de recirculación procedente del compresor K- 1 y del hidrógeno fresco de reposición; el cual es proporcionado por la planta reformadora de naftas a 60-65°C y 35-40Kg/cm² man., y se inyecta en la línea de descarga del compresor K-1.

La carga vaporizada en un 60-70%, continúa a través del calentador a fuego directo F-1 donde recibe la carga térmica necesaria para alcanzar la temperatura requerida en el reactor C-2 a una presión de 25-30Kg/cm² man.

Sección de reacción

La mezcla de gasolina e hidrógeno que sale del calentador de carga F-1 entra al reactor C-2 en donde se llevan a cabo las reacciones de hidrotratamiento que van desde 290°C hasta 325°C.

El reactor C-2 cuenta con un indicador de presión diferencial para conocer la caída de presión a través del lecho catalítico, lo cual entre otros factores es una medida de la resistencia al flujo por acumulación excesiva de material extraño en la parte superior del reactor, principalmente.

La delta de temperatura (Δt) del reactor es función del tipo de carga y de la concentración de contaminantes que contenga. Es recomendable alimentar la carga al reactor a la mínima temperatura a la cual se obtenga el grado de hidrodesulfuración requerido. Será necesario aumentar la temperatura de reacción si los productos no alcanzan el valor de especificación o si el catalizador presenta menor actividad catalítica por envenenamiento o por carbonización.

El efluente del reactor sale entre 305-330°C y 25-30Kg/cm² man., el cual pasa por los precalentadores de carga E-1 y por un banco de enfriadores E-2 para disminuir su temperatura 40-45°C para llegar al tanque separador de productos C-3 del reactor. En este recipiente la fase líquida se envía a la sección de estabilización C-6 y fraccionamiento; este recipiente cuenta con una línea de purga en donde se separa el agua de los hidrocarburos. La fase gaseosa rica en hidrógeno se envía al tanque de succión C-4 del compresor K-1 de recirculación de hidrógeno en donde se recircula hacia la línea de alimentación, también la fase líquida que se separó de este recipiente, se envía a la sección de estabilización.

Descarga del reactor

El descargado del catalizador se realiza por la bajante del reactor diseñada para tal efecto. La manga empleada debe estar empacada para evitar que el catalizador caiga libremente desde el fondo del reactor hasta la cribadora. El descargado también puede realizarse utilizando eyectores (supersucker), el cual emplea un eficiente sistema de vacío a través de su manguera de 6in de diámetro y un alcance total de hasta 30m.

Número de octano

Una de las necesidades principales en el procesamiento de la nafta es mantener un número de octano alto. Esto es, por tanto, de gran importancia para este trabajo, por esto, a continuación se mencionan algunos puntos de gran utilidad para tener una mejor comprensión de lo que es el número de octano.

En los motores de explosión o de chispa se pueden manifestar varios tipos posibles de combustión. El proceso normal consiste en una combustión rápida, pero, progresiva de la mezcla aire-carburante gracias a la chispa que se origina entre los electrodos de la bujía de encendido del motor. Cuando el número de octano es bajo, se presenta el fenómeno no deseado, el llamado “picado” del motor que se trata de una auto-inflamación instantánea y en masa de una parte de la carga que aún no ha sido quemada que causa la liberación de energía debida a la propagación del frente de llama que es originado por la chispa del encendido. El “picado” debe evitarse ya que su existencia continua origina averías muy graves como: rotura de la junta de la culata, fusión parcial del pistón, deterioro de la culata y de las válvulas¹³. En la figura 5 se muestra un diagrama de combustión registrado en condiciones de “picado”.

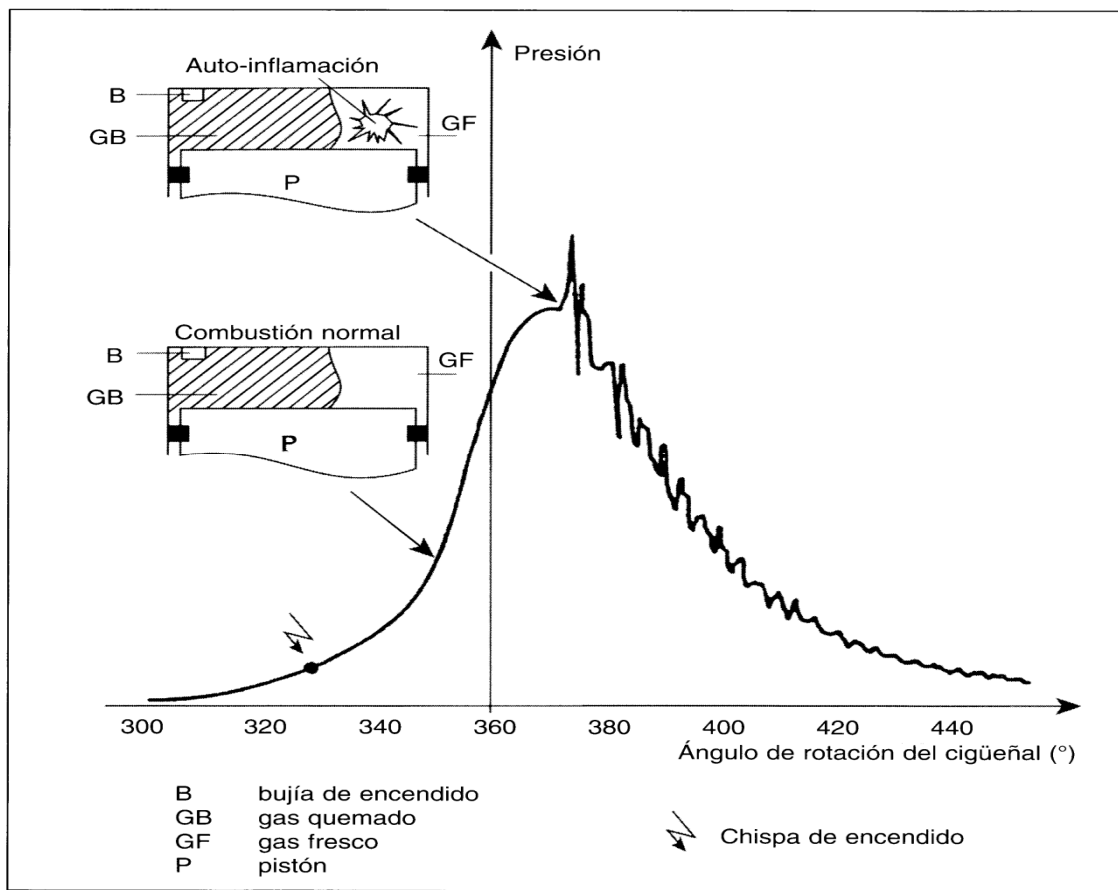


Figura 5 Diagrama de presión en condiciones de picado¹⁴.

Por estas consideraciones los carburantes deben orientarse a una selección de productos que presenten una excelente resistencia a la autoinflamación, lo cual nos lleva a la necesidad de elaborar gasolinas que tengan un número de octano alto.

El número de octano es una medida que representa la resistencia de la gasolina a la detonación prematura cuando se expone a calor y presión en la cámara de combustión de un motor de combustión interna, de tal manera que se libere o se produzca la máxima cantidad de energía útil.

Para caracterizar el comportamiento de algunos hidrocarburos puros contenidos en la nafta y gasolinas se calcula el número de octano, se compara con dos hidrocarburos puros elegidos como referencias, estos son 2, 2, 4-trimetilpentano o iso-octano, muy resistente a la autoinflamación, al que se le atribuye arbitrariamente el número de octano 100 y el n-heptano poco resistente que recibe el índice 0.

El hidrocarburo presenta un número de octano X si se comporta como una mezcla de X% en volumen de iso-octano y (100-X)% de n-heptano. Las mezclas binarias de iso-octano-heptano se llaman hidrocarburos primarios de referencia. La medida de número de octano se efectúa por medio de un motor llamado CFR (Cooperative Fuel Research), es monocilíndrico funciona a plena admisión y a bajo régimen de rotación (600 ó 900 revoluciones por minuto según el método de trabajo normalizado utilizado). El principio del método consiste en aumentar progresivamente la relación de compresión del motor CFR hasta la obtención de una intensidad estándar de picado controlado por un detector de presión colocado en la cámara de combustión. La relación de compresión crítica registrada así se compara en dos valores obtenidos con dos mezclas binarias de heptano e iso-octano de composiciones próximas. El número de octano se calcula por interpolación lineal determinando la mezcla primaria que presenta exactamente el mismo comportamiento que el hidrocarburo ensayado.

Existen dos procedimientos para determinar el número de octano: el método Research o F1 y el método Motor o F2 y se designan por las siglas RON (Research Octane Number o número de octano de investigación) y MON (Motor Octane Number o número de octano de motor). La principal diferencia entre estos dos procedimientos es el régimen de rotación, temperatura de admisión y avance de encendido. Para la determinación del RON el motor gira a 600 revoluciones por minuto con un avance de encendido fijo (13° de giro del cigüeñal) y sin calentamiento de la mezcla carburada. Para el MON, el motor gira a 900 revoluciones por minuto con un avance de encendido variable (entre 14° y 26°) según la relación de compresión y una temperatura de mezcla carburada de 149°C (tabla 2).

Tabla 2 Condiciones para la determinación del RON y el MON en un motor CFR¹⁴.

Condiciones de funcionamiento	RON	MON
Régimen (RPM)	600	900
Avance de encendido (grados de ángulo del cigüeñal)	13	14 a 26
Temperatura del aire de admisión (°C)	48	-
Temperatura de mezcla del carburante (°C)	-	149

Habitualmente en la gasolina se especifica el RON, MON y su promedio, pero, en este trabajo nos enfocaremos solo en el cálculo del RON. Debido a que el MON no es calculado por nuestro programa de análisis.

El número de octano RON de los hidrocarburos depende de su estructura química o de su punto de ebullición, para n-parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftenos y olefinas varía significativamente como se muestra en la figura 6.

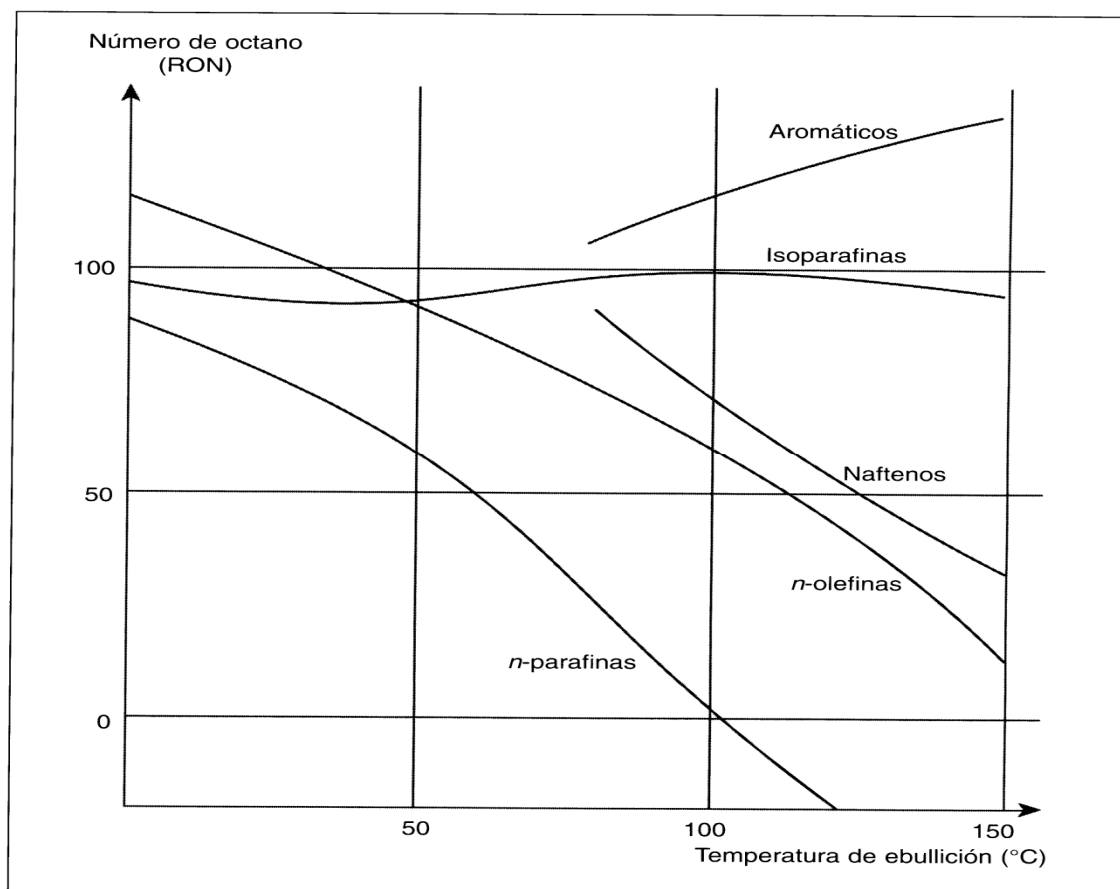


Figura 6 RON de hidrocarburos puros de diferentes familias¹⁴.

Para las parafinas más ligeras el RON es muy alto y decrece al aumentar la longitud hasta llegar al n-heptano y para las ramificaciones de la cadena aumenta el RON, al igual que en el caso de las olefinas. En el caso de los naftenos presentan RON altos con respecto a los no cíclicos por ejemplo el ciclohexano presenta un RON mayor al del n-hexano, los aromáticos presentan RON elevados superiores a 100 hasta 115 ó 120¹⁴.

El RON se determina por la suma de los productos del porcentaje en volumen de cada compuesto multiplicado por un coeficiente, se tiene la siguiente ecuación:

$$RON = \sum_{i=1}^n x_i RON_i$$

Donde x_i las fracciones volumétricas del compuesto i y RON_i el número de octano de dicho compuesto. El método que se utilizará para calcular el RON en este trabajo es el método Anderson y col. (1972) el cual consiste en dividir el corte de gasolina en 31 grupos de compuestos y asignar a cada uno un valor de RON de mezcla. Luego, de acuerdo al porcentaje másico reportado para cada grupo, se estima el RON mediante:

$$RON = \sum_{i=1}^{31} w_i RON_i$$

Donde w_i la fracción másica del grupo i obtenida de un análisis cromatográfico y RON_i el RON de mezcla del grupo i definido en el método para cada grupo¹⁵.

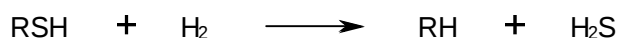
Reacciones del proceso de Hidrodesulfuración

En el RON observamos que cada hidrocarburo aporta diferente número de octano para el cálculo total, antes del proceso de HDS se tiene un número de octano y al llevarse a cabo la reacción éste disminuye. Esto se debe a las reacciones que conlleva la Hidrodesulfuración las cuales son:

I. Hidrodesulfuración

La HDS es una reacción exotérmica irreversible y se caracteriza por el rompimiento del enlace C-S seguido por la saturación de los enlaces olefínicos y la formación de ácido sulfhídrico estas son:

a. Mercaptanos



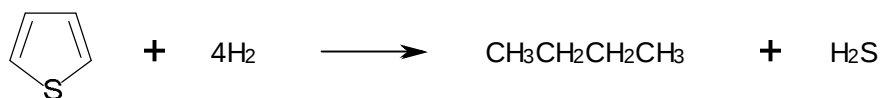
b. Sulfuros



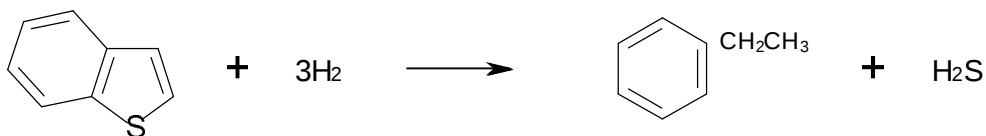
c. Disulfuros



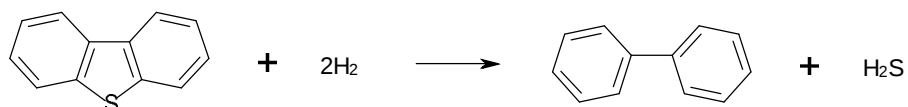
d. Tiofenos



e. Benzotiofenos



f. Dibenzotiofenos



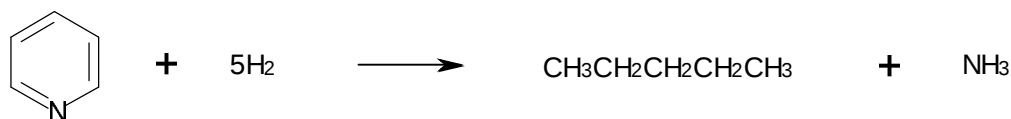
R=Radical Orgánico

II. Saturación de olefinas

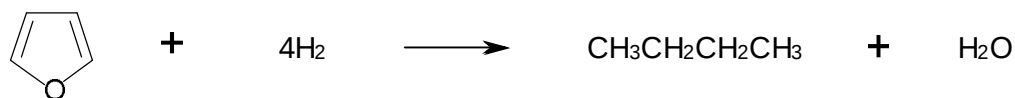
Los compuestos olefínicos son compuestos no saturados, ya que son deficientes en átomos de hidrógeno lo que los hace relativamente reactivos. Un ejemplo de esta reacción es:



III. Hidrodesnitrogenación Piridina



IV. Hidrodesoxigenación Furano



V. Hidrodesintegración



Para este trabajo las reacciones de mayor interés son las de HDS y saturación de olefinas, ya que intentamos reducir, al máximo, la cantidad de compuestos de azufre, viéndose reducido el número de octano lo menos posible.

Hablando de olefinas, éstas son grandes contribuyentes al número de octano, como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 3 Número de octano de algunos hidrocarburos puros¹⁶.

	RON	MON		RON	MON
Parafinas			Naftenos		
n-butano	94	89,6	ciclopentano	100	84,9
isobutano	101	97,6	ciclohexano	82,5	77,2
n-pentano	62	62,6	m-ciclopentano	91,3	80
i-pentano	92	90,3	C ₇ naftenos	82	77
n-hexano	24,8	26	C ₈ naftenos	55	50
C ₆ monometil	76	73,9	C ₉ naftenos	35	30
2,2 dimetil butano	91,8	93,4	Aromaticos		
2,3 dimetil butano	105,8	94,3	benzeno	102,7	105
n-heptano	0	0	tolueno	118	103,5
C ₇ monometil	52	52	C ₈ aromáticos	112	105
C ₇ dimetil	93,76	90	C ₉ aromáticos	110	101
2,2,3 trimetil butano	112,8	101,32	C ₁₀ aromáticos	109	98
n-octano	-15	-20	C ₁₁ aromáticos	105	94
C ₈ monometil	25	32,3	C ₁₂ aromáticos	102	90
C ₈ dimetil	69	74,5	Olefinas/Olefinas Cíclicas		
C ₈ trimetil	105	98,8	n-buteno	98,7	82,1
n-nonano	-20	-20	n-penteno	90	77,2
C ₉ monometil	15	22,3	i-penteno	103	82
C ₉ dimetil	50	60	ciclopenteno	93,3	69,7
C ₉ trimetil	100	93	n-hexeno	90	80
n-decano	-30	-30	i-hexeno	100	83
C ₁₀ monometil	10	10	todos C ₆ olefinas cíclicas	95	80
C ₁₀ dimetil	40	40	todos C ₇ =	90	78
C ₁₀ trimetil	95	87	todos C ₈ =	90	77
n-undecano	-35	-35	Oxigenados		
C ₁₁ monometil	5	5	MTBE	115,2	97,2
C ₁₁ dimetil	35	35	TAME	115	98
C ₁₁ trimetil	90	82	EtOH	108	92,9
n-dodecano	-40	-40			
C ₁₂ monometil	5	5			
C ₁₂ dimetil	30	30			
C ₁₂ trimetil	85	80			

Al llevarse a cabo la reacción de HDS, también se lleva a cabo la saturación de olefinas u olefinas cíclicas produciendo parafinas que disminuyen el número de octano, ya que, la contribución de éstas en comparación con las olefinas es menor como ya se observó en la tabla 3. Esto se debe a la capacidad del catalizador para llevar la reacción a una hidrogenación de los compuestos contenidos en la gasolina¹⁷.

Efectos generales de las Condiciones de operación

Las condiciones de operación afectan directamente al producto del proceso de HDS, los principales factores que lo afectan son: temperatura, presión, espacio velocidad (LHSV).

La temperatura afecta tanto a la velocidad de reacción como al catalizador, debido a que si aumentamos la temperatura la rapidez de reacción también aumenta; sin embargo, se ve afectado el catalizador debido al incremento del depósito de carbón sobre el catalizador; pero, se debe presentar un aumento en la temperatura de operación para compensar la pérdida de actividad por envejecimiento del catalizador.

El efecto de la presión está directamente ligado con la relación H_2/H_C ; entonces un incremento en la presión tiene un efecto favorable al limitar el depósito de carbón en el catalizador (debido al incremento en la presión parcial de hidrógeno) y favorece la hidrogenación de los compuestos de azufre.

El LHSV indica el flujo volumétrico de carga por volumen de catalizador en el reactor, como el volumen del catalizador en el reactor es fijo el LHSV varía únicamente por la gasto de alimentación, entonces al disminuir la alimentación en el reactor el LHSV disminuye ocasionando que el grado de reacción se aumente; sin embargo, el control de la temperatura se dificulta debido a la exotermicidad de las reacciones y favorece el depósito de carbón en el catalizador. Al aumentar la alimentación el LHSV aumenta de igual manera el grado de reacción.

Una vez que identificamos los factores que afectan a nuestro proceso (Temperatura, Presión y LHSV), necesitamos conocer las condiciones óptimas de los factores. Para esto utilizaremos métodos de superficie de respuesta.

La metodología de superficie¹⁸ de respuesta, fue introducida por Box y Wilson y es una colección de técnicas que permite inspeccionar una respuesta, que se puede mostrar como una superficie, cuando los experimentos investigan el efecto que tiene el variar factores cuantitativos en los valores que toma una variable dependiente o respuesta. Se trata de encontrar los valores óptimos para las variables independientes que maximizan, minimizan o cumplen ciertas restricciones en la variable respuesta.

En la fase inicial del estudio de una superficie de respuesta se trata de identificar la región de respuesta óptima y para ello se utilizan experimentos factoriales completos 2^k o fraccionarios 2^{k-p} , con el fin de estimar las respuestas medias para un modelo lineal o de primer orden.

Ya identificada la región de respuesta óptima, los diseños factoriales completos o fraccionarios a dos niveles no son suficientes, pues se requieren al menos tres niveles para cada factor. Sin embargo utilizar factoriales 3^k requiere un número de combinaciones de tratamientos poco práctico, pues si se tienen $k = 2$ factores se necesitarían 9 combinaciones de tratamientos y agregar un factor más, esto es, tener un diseño factorial 3^3 requiere 27 combinaciones de tratamientos.

Existen varias clases de diseños desarrollados, que no requieren tantas combinaciones de tratamientos como los diseños factoriales 3^k y donde cada uno de ellos posee ciertas características y propiedades. Entre estos se encuentra el método Box-Behnken¹⁶

Diseño Box-Behnken

El diseño Box-Behnken¹⁹ consiste de un conjunto de corridas donde cada par de factores es variado entre sus niveles bajo y alto, mientras los demás factores experimentales se fijan en el nivel medio. Por ejemplo, un diseño Box-Behnken con 3 factores (con puntos al centro omitidos) se muestra abajo:

Tabla 4 Diseño Box-Behnken con 3 factores (con puntos al centro omitidos)

Corrida	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1

Cada conjunto de 4 corridas consecutivas es un diseño experimental con 2 niveles implicando seleccionar un par de factores. Además, de 3-5 puntos al centro en (0,0,0) pueden agregarse al diseño.

Objetivo

Después de la discusión anterior, los objetivos del presente trabajo son:

Estudiar las condiciones de operación del proceso de hidrodeshulfuración industrial (temperatura, presión y LHSV), con la finalidad de encontrar las mejores condiciones de trabajo para una nafta de refinación y de éstas partir para conocer el comportamiento de diferentes catalizadores en cuanto a su actividad para la eliminación de azufre y el número de octano de la nafta resultante.

Objetivos particulares

Reproducir a nivel laboratorio el proceso de hidrodeshulfuración industrial

Implementar un método estadístico para el análisis de las condiciones de operación del proceso de hidrodeshulfuración

Hacer la comparación entre los diferentes catalizadores elaborados en el laboratorio para conocer su comportamiento en la eliminación de azufre así como la alteración del octanaje

Desarrollo experimental

En el desarrollo experimental se reprodujo a nivel laboratorio el proceso de HDS, se describe en un esquema a continuación:

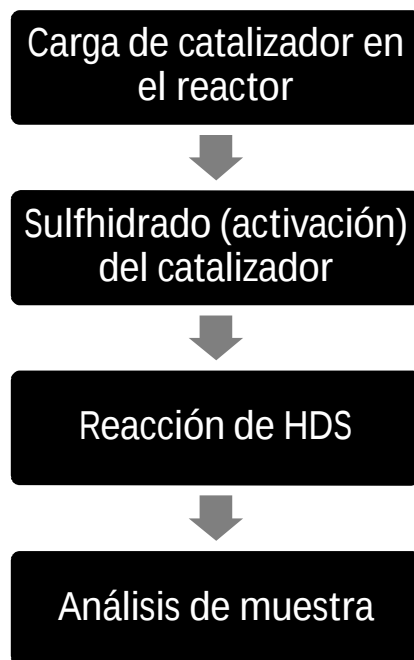


Figura 7 Esquema del desarrollo experimental.

Carga de catalizador en el reactor

1. Desmontar el reactor del equipo, lavarlo y ponerlo a secar.
2. Colocar el soporte (malla) y un poco de fibra de vidrio con la finalidad de impedir que el catalizador se filtre con el flujo de gasolina.
3. El volumen de reacción es de 2.8mL²⁰, para poder cubrir este volumen agregaremos dos capas de vidrio molido una en la parte inferior y otra en la parte superior del catalizador, también nos ayuda a mantener la temperatura uniforme en la zona de reacción.
4. Agregamos una capa formada por una mezcla de catalizador con vidrio molido (entre las dos capas de vidrio molido), esta capa es alcanzada por el termopar con el fin de conocer la temperatura exacta de la zona en la que se llevará a cabo la reacción.
5. Montar el reactor en el equipo.
6. Se aumenta la presión con N₂ en el equipo hasta 500 psi con la finalidad de encontrar las fugas dentro del equipo a causa del montaje del reactor.

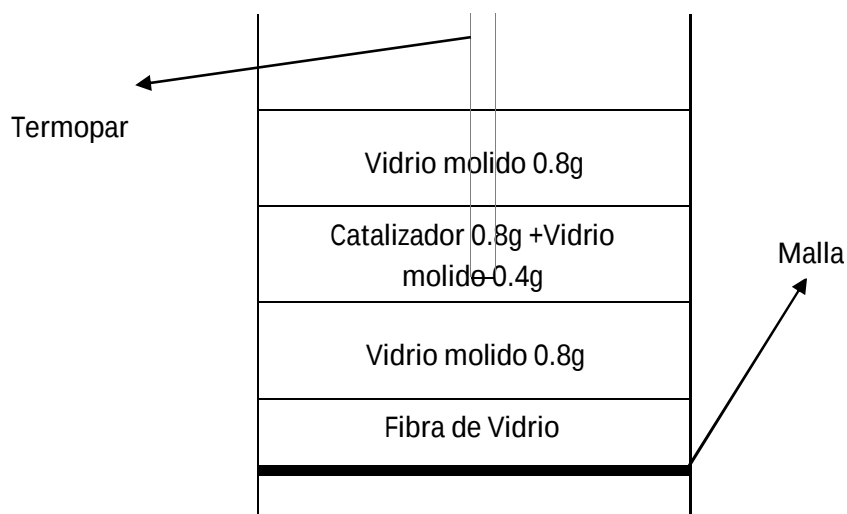


Figura 8 Diagrama de distribución de las diferentes capas de materiales en el cargado de catalizador dentro del reactor de HDS.

Sulfhidrado (activación) del catalizador

El sulfhidrado del catalizador será del tipo carga normal a la planta más un agente sulfhidrante, este agente será DMDS (dimetil disulfuro) al 0.7% por su fácil manejo, fácil descomposición y relativamente, poco oloroso⁸.

Las condiciones a las que se llevará a cabo el proceso de sulfhidrado del catalizador deben ser las mismas a las que se llevará a cabo la reacción, en este caso se varían las condiciones de operación, entonces, tomaremos los valores intermedios presión 500psi, LHSV 6⁻¹, temperatura 260°C y relación $\frac{H_2}{H_C} = 71.25 \frac{mL \text{ de } H_2}{mL \text{ de } H_C}$, la temperatura y la relación $\frac{H_2}{H_C}$ fueron tomados de la literatura²¹.

Con el catalizador cargado y después de haber probado que no haya fugas en el equipo:

7. Aumentar la presión de la sección de reacción hasta la presión de operación (500psi) con H₂, al llegar a ésta mantener la relación $\frac{H_2}{H_C} = 71.25 \frac{mL \text{ de } H_2}{mL \text{ de } H_C}$ (mantener un flujo de $7.125 \frac{mL}{min}$ de H₂).
8. Circular agua de enfriamiento en el condensador de efluente del reactor.
9. Encender el precalentamiento de gasolina y gases.
10. Accionar la bomba para recolectar la gasolina restante que quedó en el equipo, sin pasar por la zona de reacción.

11. Circular la mezcla de gasolina con agente sulfhidrante (dimetil disulfuro DMDS) sin que pase por la zona de reacción para limpiar los excesos de gasolina y estar seguros que en el momento de sulfurar sólo fluya la mezcla de gasolina con agente sulfhidrante.
12. Aumentar gradualmente la temperatura de la sección de reacción a una velocidad de 2°C/min hasta alcanzar 150°C (75min aproximadamente), estabilizar la temperatura durante 10 min.
13. Alimentar la solución de gasolina con dimetil disulfuro (solución al 0.7% en peso) manteniendo la relación de H_2/H_C en el valor de operación del equipo.
14. Aumentar gradualmente la temperatura de la sección de reacción hasta 260°C con una razón de calentamiento de 2°C/min, estabilizar la temperatura durante 120min.
15. Al terminar el sulfhidrado se deja de circular gasolina con DMDS hacia la zona de reacción y dejamos enfriar.
16. Bajar la presión del equipo y apagar el calentamiento y precalentamiento así como el agua de enfriamiento, cerrar las válvulas de entrada de hidrogeno, salida de gases, entrada de gasolina y la válvula que regula la salida del gas (medidor de flujo de presión) con el fin de evitar que entre oxígeno al equipo.

Los cálculos necesarios para esta sección están en el apéndice 1

Reacción de HDS

Las condiciones de reacción cambiarán según el experimento, entonces, el procedimiento general será el siguiente:

17. Aumentar la presión de la sección de reacción hasta la presión de operación con H_2 (según sea el caso), al llegar a ésta mantener la relación $\frac{H_2}{H_C} = 71.25 \frac{mL \text{ de } H_2}{mL \text{ de } H_C}$ para cada LHSV.
18. Circular agua de enfriamiento en el condensador de efluente del reactor.
19. Encender el precalentamiento de gasolina y gases.
20. Accionar la bomba para recolectar la mezcla de gasolina con DMDS que haya quedado dentro del equipo antes de llegar a la zona de reacción y agregar la gasolina estabilizada para que en el momento de hacer fluir la gasolina hacia la zona de reacción se asegure que solo fluye gasolina.
21. Aumentar gradualmente la temperatura de la sección de reacción hasta la temperatura de operación a una velocidad de 10°C/min y mantener durante 7.5h, tiempo establecido para llevar a cabo la reacción.

NOTA 15 minutos antes de que termine el calentamiento hacer fluir la gasolina hacia el reactor para que cuando se alcance la temperatura ya este fluyendo la gasolina hacia la zona de reacción.

22. Se toma una muestra inicial antes de comenzar la HDS que es el tiempo cero y posteriormente se tomarán cada 2.5h hasta concluir el tiempo establecido.
23. Al terminar el sulfhidrado se deja de circular gasolina hacia la zona de reacción y dejamos enfriar.
24. Bajar la presión del equipo y apagar el calentamiento y precalentamiento así como el agua de enfriamiento, cerrar las válvulas de entrada de hidrógeno, salida de gases, entrada de gasolina y la válvula que regula la salida del gas (medidor de flujo de presión) con el fin de evitar que entre oxígeno al equipo.

Las condiciones de operación que se llevarán a cabo se obtuvieron aleatoriamente estas son:

Experimento 1

Tabla 5 Condiciones de operación de las distintas reacciones a realizar

Temperatura	Presión	LHSV
°C	Psi	hr-1
300	500	6
270	400	6
300	400	9
270	600	6
330	400	6
300	500	6
330	500	3
300	600	3
330	600	6
300	500	6
270	500	3
270	500	9
300	400	3
300	600	9
330	500	9

El cálculo para obtener el flujo de H_2 según el LHSV se encuentra en el apéndice 2

En la segunda parte del experimento se tomarán las la mejores condiciones de operación para nuestro catalizador comercial (después de análisis) y se realizará una reacción a estas condiciones, posteriormente se comparará con dos catalizadores realizados en el laboratorio a las mismas condiciones de trabajo.

Análisis de las muestras

Lo que se pretende es analizar muestras de gasolina hidrodeshulfurada, esta contiene una mezcla de azufre e hidrocarburos en distintas proporciones, por esto utilizaremos el método de cromatografía de gases ya que permite separar componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas.

En todas las separaciones cromatográficas, la muestra se desplaza con una fase móvil, que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico. Esta fase móvil se hace pasar a través de una fase estacionaria con la que es inmisible, y que se fija a una columna o una superficie sólida. Las dos fases se eligen de tal forma que los componentes de la muestra se distribuyen de modo distinto entre la fase móvil y la fase estacionaria, aquellos componentes que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil, por el contrario, los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria se mueven con rapidez. Como consecuencia de la distinta movilidad los componentes de la muestra se separan en bandas o zonas discretas que pueden analizarse²².

La técnica usada aquí para el análisis fue la cromatografía de gases en columna capilar, esta es una técnica que te permite identificar, separar y determinar compuestos químicos en mezclas complejas. En la cromatografía en columna, un tubo estrecho contiene la fase estacionaria a través de la cual hace pasar la fase móvil por presión. La elución implica el transporte de una especie a través de una columna por adición continuada de nueva fase móvil. Como se indica en la figura 9 (a) una única porción de la muestra se introduce en la parte superior de la columna (tiempo t_0) posteriormente los componentes se distribuyen entre las dos fases. Se introduce fase móvil adicional que hace que la fase móvil que contiene la muestra avance por la columna, donde posteriormente se reparte entre la fase móvil y las porciones de fase estacionaria que accede (tiempo t_1). El continuo paso del gas portador hace avanzar las moléculas de soluto por la columna en una serie de continuas transferencias entre la fase estacionaria y la móvil. Debido a que los solutos se mueven únicamente en la fase móvil la velocidad a la que las diferentes sustancias son retenidas en la fase estacionaria, provoca diferencias de velocidades que, fin de cuentas causan que se separen los componentes de la mezcla en bandas o zonas, que se localizan a lo largo de la columna (tiempo t_2). Posteriormente el aislamiento de las especies separadas se lleva a cabo haciendo pasar suficiente fase móvil a través de la columna hasta que las bandas individuales salen de ella, pudiendo así detectarse (tiempos t_3 y t_4)

Entonces, si un detector que responde a la concentración del soluto se coloca al final de la columna y se registra su señal en función del tiempo se obtiene una serie de picos como se muestra en la figura 9 (b). Este gráfico llamado cromatograma es útil tanto para el análisis cualitativo como cuantitativo, cada compuesto aparece en un cierto tiempo y se relaciona con la base de datos del programa para ser identificados, por medio del tiempo de retención y su índice de retención, según los datos base que se especifican en el programa antes de analizar las muestras. Las áreas bajo los picos proporcionan una medida cuantitativa de la cantidad existente de cada componente.

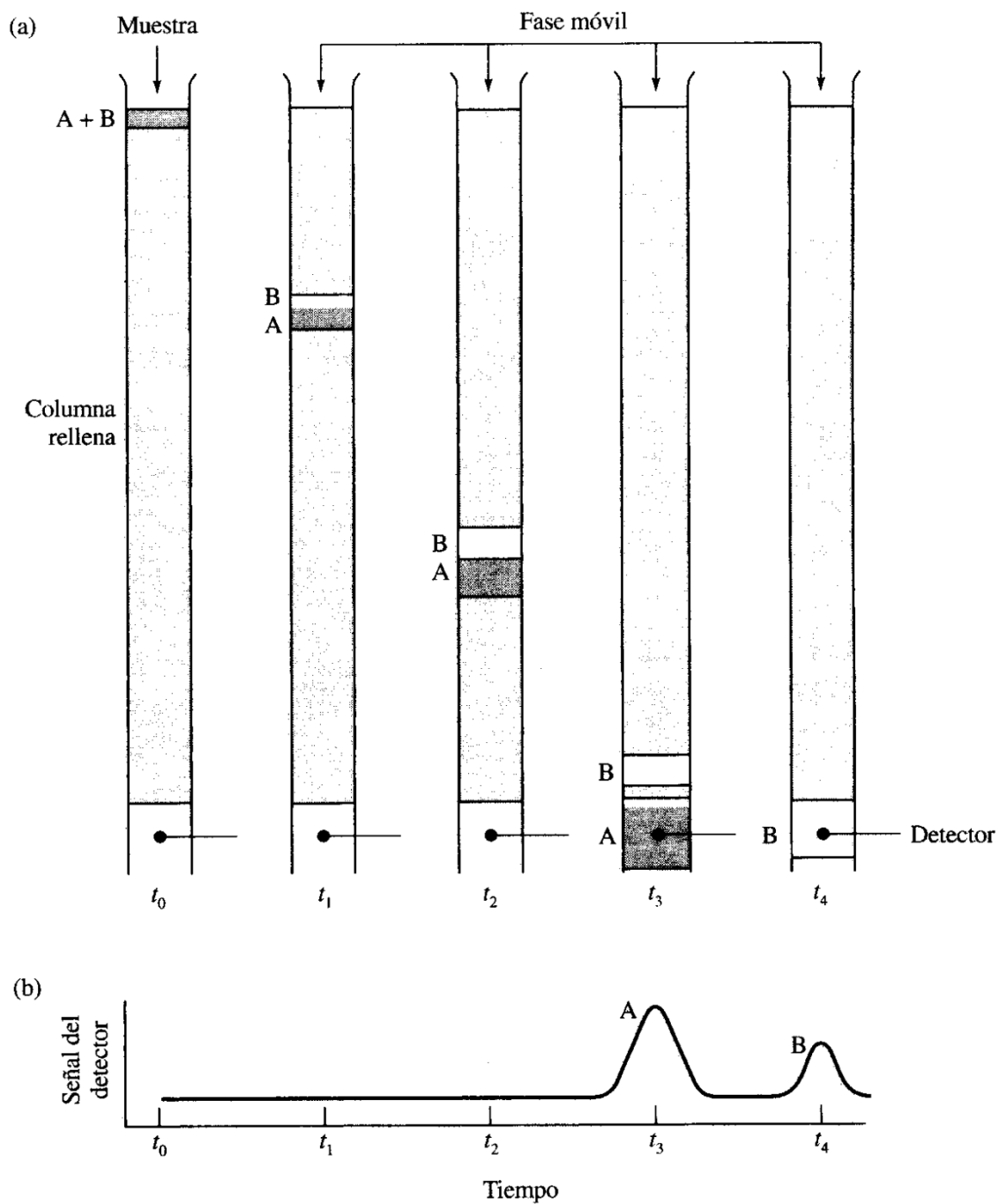


Figura 9 (a) Diagrama que muestra la separación de una mezcla de A y B por cromatografía en columna. (b) Señal de salida del detector en las distintas fases de la elución mostradas en (a)²³.

En este trabajo, usamos para el análisis un cromatógrafo de gases (Varian CHROMPACK CP-3800) que realiza el análisis simultáneo de compuestos de carbón y aquellos compuestos con azufre. Presenta dos detectores: FID (detector de ionización de flama) y PFPD (Detector Fotométrico de Flama Pulsada), con una columna capilar de sílice de 0.250mm de diámetro y 100m de longitud con una capa de ultra 1 (fase estacionaria) con un espesor de 0.5µm y trabaja en un intervalo de temperatura de -60 a 325/350°C.

En general, un cromatógrafo consta de diversos componentes como el gas portador, el sistema de inyección de muestra, la columna (generalmente dentro de un horno), y el detector (figura 10).

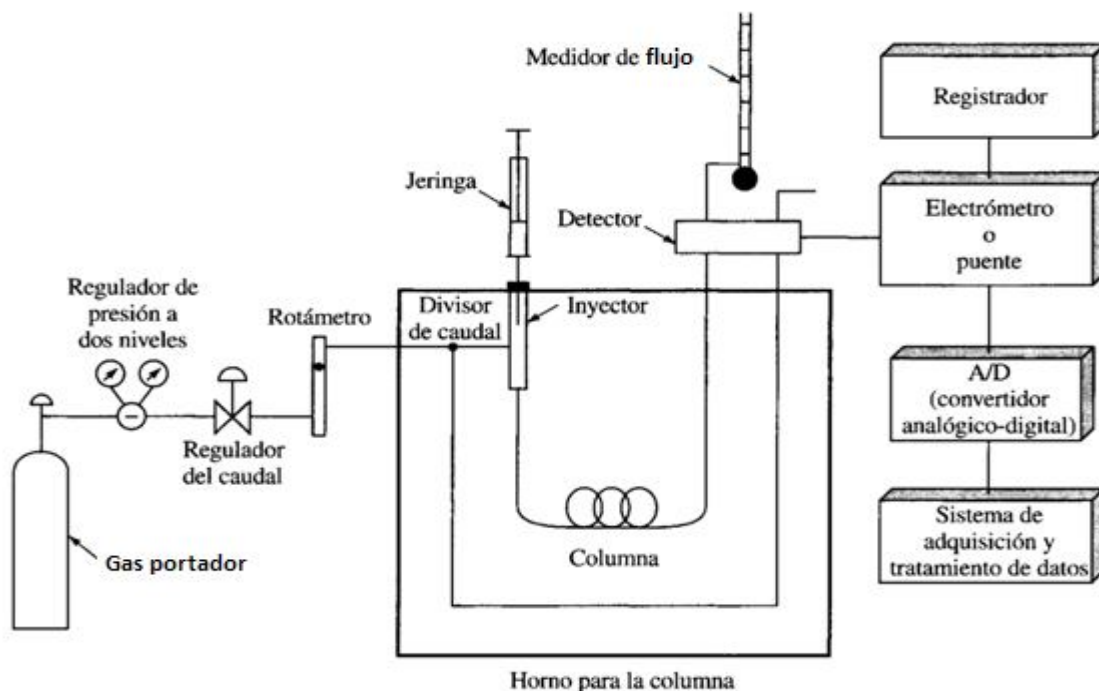


Figura 10 Esquema de un cromatógrafo de gases²³.

El gas portador cumple básicamente con dos propósitos transportar los componentes de la muestra, y crear una matriz adecuada para el detector. Debe cumplir con las condiciones de ser inerte para evitar interacciones (tanto con la muestra como con la fase estacionaria), ser capaz de minimizar la difusión gaseosa y presentar una alta pureza. Generalmente, se emplean gases portadores como el helio, argón, nitrógeno, hidrógeno o dióxido de carbono, y la elección de este gas en ocasiones depende del tipo de detector empleado.

La inyección de muestra es un apartado crítico, ya que se debe inyectar una cantidad adecuada, y debe introducirse de tal forma que sea rápida para evitar el ensanchamiento de las bandas de salida; este efecto se da con cantidades elevadas de analito. El método más utilizado emplea una microjeringa (de capacidades de varios microlitros) para introducir el analito en una cámara de vaporización instantánea. Esta cámara está a 50°C por encima del punto de ebullición del componente menos volátil, y está sellada por una junta de goma de silicona, septum (figura 11).

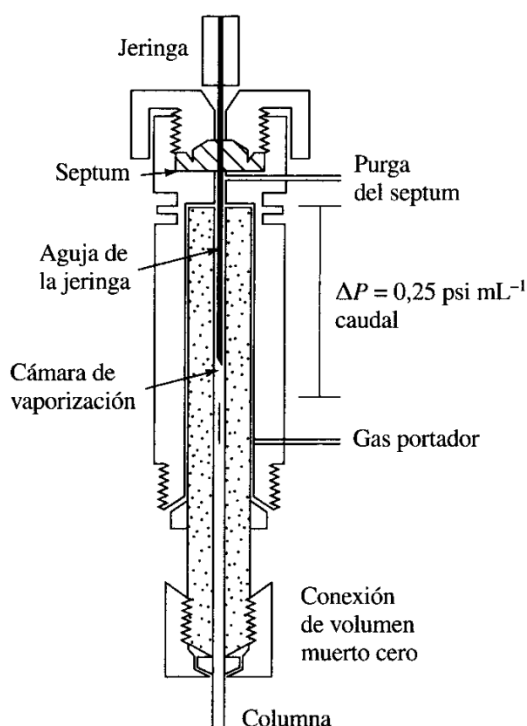


Figura 11 Vista transversal de un inyector de vaporización instantánea.²³

En la actualidad, se emplean dos tipos de columnas: las empacadas o de relleno y las tubulares abiertas o capilares. Estas últimas son más comunes en la actualidad debido a su mayor rapidez y eficiencia. La longitud de estas columnas es variable, de 2 a 150 metros, y están construidas en acero inoxidable, vidrio, sílice fundida o teflón. Debido a su longitud y a la necesidad de ser introducidas en un horno, las columnas suelen enrollarse en una forma helicoidal con longitudes de 10 a 30 cm, dependiendo del tamaño del horno.

El detector es la parte del cromatógrafo que se encarga de determinar cuándo ha salido el soluto por el final de la columna. Las características de un detector ideal son:

- Sensibilidad: Es necesario que pueda determinar con precisión cuándo sale soluto y cuando sale sólo el gas portador. Tienen sensibilidades entre 10^{-8} y 10^{-15} g de soluto/s.
- Buena estabilidad y reproducibilidad.
- Respuesta lineal para los solutos que se extienda a varios órdenes de magnitud.
- Intervalos de temperatura de trabajo que comprenden desde la temperatura ambiente hasta al menos 400 °C.
- Tiempo de respuesta corto que sea independiente del caudal.
- Alta fiabilidad y manejo sencillo.
- Respuesta semejante para todos los solutos, o por el contrario, una respuesta selectiva y altamente predecible para uno o más tipos de solutos.
- Si fuera posible, no destructivo de la muestra.

El detector de ionización de llama (FID), ver figura 12, presenta la siguiente configuración: En un quemador, el efluente de la columna se mezcla con hidrógeno y aire para luego encenderse. La mayoría de los compuestos orgánicos cuando se pirolizan a la temperatura de una llama de hidrógeno/aire, producen iones y electrones que pueden conducir la electricidad a través de la llama. Cuando se aplica una diferencia de potencial entre el extremo del quemador y un electrodo colector situado por encima de la llama, la corriente que resulta se dirige para su medida hacia un amplificador operacional de alta impedancia. La ionización en la llama de los compuestos que contienen carbono no es un proceso bien establecido, aunque se observa que el número de iones que se produce es relativamente proporcional al número de átomos de carbono reducidos en la llama.

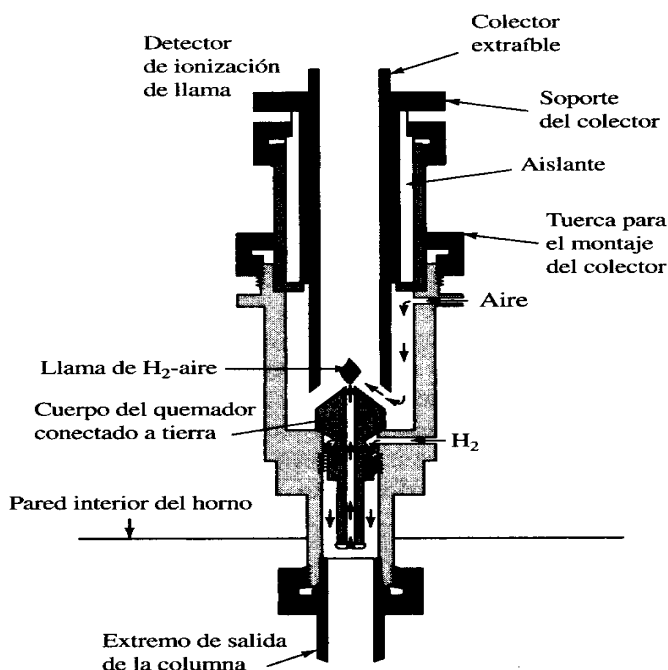


Figura 12 Detector de ionización de llama característico.²³

El detector fotométrico de flama pulsada (PFPD) se ha utilizado para el análisis de contaminantes del aire y agua así como los pesticidas y los hidrocarburos. Se trata de un detector selectivo que sobre todo es sensible a los compuestos de azufre y fósforo. En este detector, el eluyente se hace pasar a través de una flama hidrógeno aire a baja temperatura, la cual convierte parte del fósforo a una especie HPO que emite bandas de radiación centradas alrededor de 510 y 526nm. El azufre de la muestra se convierte simultáneamente en S₂ el cual emite una banda centrada en 394nm.

Una vez teniendo el análisis de los componentes por medio del cromatógrafo utilizaremos el programa Detailed Hydrocarbon Analysis (DHA), es un método de análisis que es utilizado para caracterizar distintas fracciones de petróleo y sus productos, las muestras analizadas por cromatografía de gases en una columna capilar de alta resolución que separa los hidrocarburos por su punto de ebullición, identifica los componentes individualmente mediante la comparación de sus índices de retención lineal con una biblioteca de componentes cuyo comportamiento de elución se ha caracterizado en las mismas condiciones. El programa DHA calcula el porcentaje en masa, volumen y moles de los distintos componentes, también los datos pueden ser procesados para obtener estimaciones de otras propiedades de la muestra, tales como la gravedad específica, RON, por ciento en peso de oxígeno e hidrógeno, presión de vapor. Para un análisis por familias de componentes nos arroja el cálculo del porcentaje en masa, volumen y moles de las parafinas, iso-parafinas, compuestos aromáticos, naftenos, olefinas, oxigenados, y compuestos superiores a

los C₁₄. Los datos también pueden ser agrupados por el número de átomos de carbono por molécula. Lo que nos interesa obtener del software DHA es un análisis PIANO (Parafinas, Iso-parafinas, Aromáticos, Naftenos y Olefinas) de la gasolina, así como el cálculo del RON y el azufre contenido en ésta.

Para el análisis con el programa DHA en un principio se tienen que localizar puntos de referencia para que posteriormente el software identifique la mayor cantidad de compuestos y tenga una precisión mayor en el análisis y los cálculos que arroja, entonces se inyectaron en el cromatógrafo hidrocarburos puros desde C₅ hasta C₁₄ así como N-deceno, tolueno, benceno y xileno, para conocer en qué tiempos de retención de estos compuestos y con estos tiempos de referencia ajustar los tiempos para los otros compuestos, para ello se utiliza el índice de retención. Entonces, en base a los índices de retención, el software predice el tiempo de retención esperado por compuesto y la desviación permitida en el cual aparecerán los demás compuestos contenidos en la librería PIANO. Esta librería contiene un registro para cada componente de identificación de los análisis y los registros que describen las propiedades predeterminadas de los componentes que no son identificables. Cada registro describe el índice de retención, nombre y propiedades físicas de los componentes. En el caso de que algún compuesto no sea identificado dentro de la base de datos PIANO es reportado y no se puede efectuar el informe, esto quiere decir que el tiempo de retención de algún compuesto dentro de los puntos o tiempos de referencia se han movido, entonces hay que realizar una nueva inyección de los hidrocarburos puros para conocer los nuevos tiempos y reajustarlos en el programa.

Resultados y análisis de resultados

La gasolina utilizada para la experimentación fue tomada de la refinería Miguel Hidalgo localizada en Tula Hidalgo, de la cual se tienen datos generales obtenidos de los reportes de laboratorio de PEMEX Refinación, las propiedades se enlistan en la tabla 6

**Tabla 6 Propiedades de la gasolina reportadas por “PEMEX Refinación”
donde: TIE=Temperatura Inicial de Ebullición; TFE=Temperatura Final de Ebullición**

Presión de Vapor Reid Psi	6,4
Peso Específico 20-40°C	0,72
Destilación TIE °C	41,38
Destilación TFE °C	185,86
Azufre total ppm	533

Por otro lado, se analizó la gasolina estabilizada en el laboratorio con el cromatógrafo de gases, el detector FID y el software DHA, así como el detector PFPD, con la finalidad de tener algunos datos de propiedades que no se mencionan en el reporte de Pemex refinación. El software DHA nos muestra en el reporte completo lo siguiente:

- Analysis Conditions
- Reference Peak Table
- Chromatogram Plot
- Boiling Point Distribution
- RON, MON, RVP, Wt%H, Wt%O, C/H Ratio
- Hydrocarbon Totals by Group Type
- Totals by Carbon Number
- Identified Components Listed in Chromatographic Order
- Types by Carbon Number
- PIANO Library

A continuación se presenta el resultado de este análisis; tal cual lo produce el software.

Reporte software DHA

Varian Detailed Hydrocarbon Analysis *** Version 5.0*** S/N EVALUATION

Analysis File: C:\Star\data\IMP\HDS gasolina\EXP1(optimizado)\nafta estabilizada001.run

Calibration File: C:\Star\data\IMP\HDS gasolina\EXP1(optimizado)\nafta estabilizada001.run

Operator: RCG

Instrument: Varian Star #1

Channel: Front

Sample Name: Nafta estabilizada

Inject Time: 10/28/10 12:42:20

AM AutoSampler Report:

Sample Notes:

Analysis Conditions

GC: Varian 3600 GC

Carrier Gas: Helium, linear velocity = 30.0 to 30.2 cm/sec @ 35 C

Detector: FID, Temperature: 250 to 300 C, Range: 32 x 10⁻¹², Fuel: Hydrogen @ 29-31 cc/min, Air @ 300 cc/min, Makeup gas: Helium @ 24 cc/min

Injector: 1075 split injector, Temperature: 250-300 C, glass insert

Split Ratio: 200:1, Vent flow: 285 - 415 cc/min

Column: 100 m x 0.25mm fused silica coated with 0.5 micron bonded methyl silicone. (Petrocol(TM) DH)

Temperature 35 C held for 15 minutes, 1 degree/min to 60 C, held for 20 minutes, 2 degrees/min to 200 C

Program:

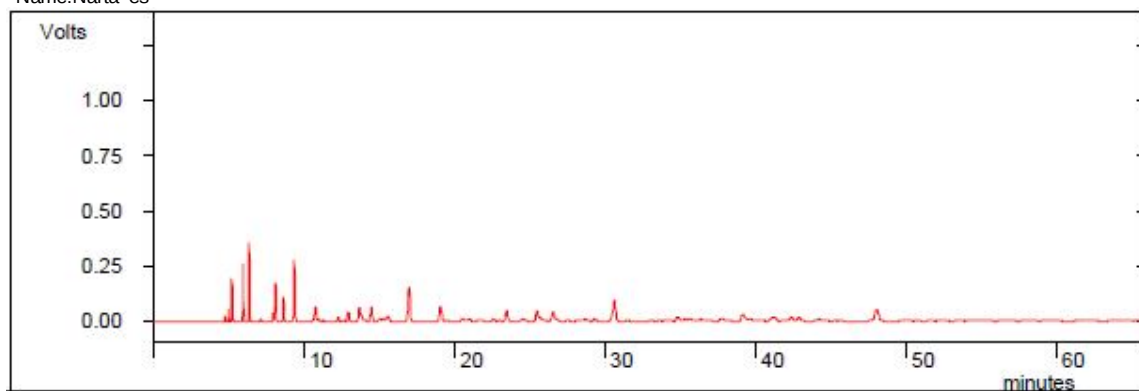
Sample Size: 0.34 ul PIANO mix + 0.3 ul methane + 0.3 ul n-butane

Reference Peak Table

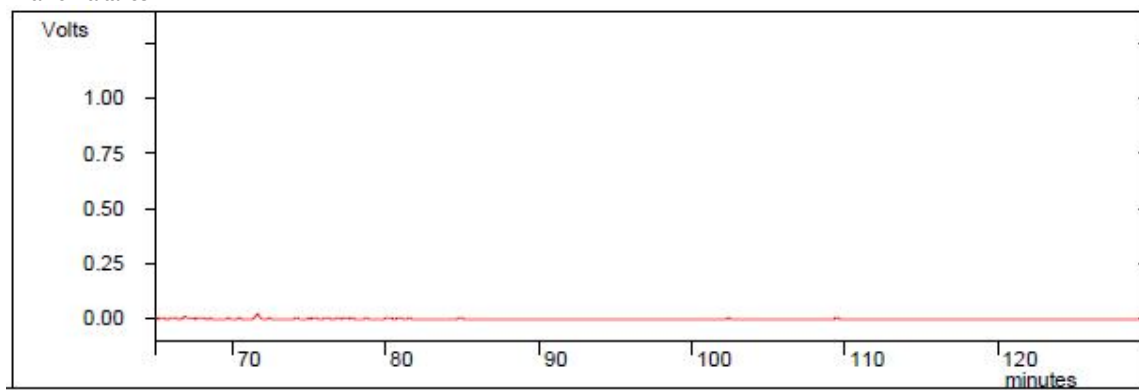
RI	ExpectedRT	LowBound	UpperBound	RT
500.00	6.350	6.310	6.430	6.361
600.00	9.350	9.270	9.440	9.358
641.78	12.290	12.160	12.400	12.274
700.00	16.980	16.810	17.150	16.989
748.64	23.460	23.200	23.650	23.463
787.25	28.700	28.550	28.850	28.683
800.00	30.650	30.290	30.850	30.637
845.75	39.180	38.920	39.350	39.175
900.00	48.100	47.710	48.400	48.067
1000.00	71.670	71.410	71.980	71.671
1100.00	85.050	84.600	85.200	84.904
1200.00	94.480	94.270	94.650	94.480
1300.00	102.450	102.300	102.700	102.434
1400.00	109.490	109.320	109.660	109.485

Cromatogram Plot

Analysis File: "C:\Star\data\IMP\HDS gasolina\EXP1(optimizado)\nafta estabilizada001.run" 44 Front 19 Sample Name:Nafta es



Analysis File: "C:\Star\data\IMP\HDS gasolina\EXP1(optimizado)\nafta estabilizada001.run" 44 Front 19 Sample Name:Nafta es



Boiling Point Distribution

Weight % Off	deg. C	deg. F.	Volume % Off	deg. C.	deg. F.
0.5	-0.56	30.99	0.5	-0.56	30.99
10.0	60.26	140.47	10.0	49.74	121.53
20.0	68.73	155.72	20.0	68.73	155.72
30.0	91.72	197.10	30.0	90.05	194.09
40.0	99.53	211.15	40.0	98.43	209.17
50.0	117.31	243.16	50.0	110.62	231.12
60.0	125.67	258.20	60.0	125.67	258.20
70.0	137.01	278.62	70.0	135.20	275.36
80.0	146.90	296.42	80.0	143.50	290.30
90.0	150.80	303.44	90.0	150.80	303.44
99.5	195.90	384.62	99.5	195.90	384.62

RON, MON, RVP, Wt%H, Wt%O, C/H Ratio

Research Octane Number =	69.48
Motor Octane Number =	N/A
Reid Vapor Pressure(Psi) =	4.90
Reid Vapor Pressure(kPa) =	33.81
Weight % Hydrogen =	15.62
Weight % Oxygen =	0.00
Carbon/Hydrogen Mole Ratio =	0.45
Temperature @ V/L=20(deg C)=	70.07

Hydrocarbon Totals by Group Type

Type	Wt %	Vol %	Mol %
Total Aromatics	6.872	5.626	6.865
Total C14+	0.027	0.025	0.013
Total Iso-Paraffins	26.743	27.318	24.778
Total Naphthenes	16.279	15.061	15.658
Total Olefins	3.688	3.968	4.848
Total Oxygenates	2.083	1.847	2.419
Total Paraffins	31.983	33.216	32.432
Total Unknowns	12.327	12.939	12.987
Total:	100.00	100.00	100.00

Totals by Carbon Number

Group	Wt %	Vol %	Mol %	Ave. Mw.	Ave. Sp. Gr.
Propane	0.001	0.001	0.001	60.100	0.433
Butanes:	1.863	2.278	3.282	58.100	0.406
Pentanes:	8.934	9.539	12.251	74.647	0.521
Hexanes:	17.401	18.381	20.770	85.761	0.599
Heptanes:	18.516	18.161	19.170	98.870	0.690
Octanes:	22.321	21.594	20.289	112.618	0.786
Nonanes:	24.500	23.893	19.638	127.699	0.892
Decanes:	5.644	5.381	4.093	141.161	0.986
C11's:	0.539	0.508	0.356	155.031	1.082
C12's:	0.034	0.031	0.021	167.367	1.173
C13's:	0.054	0.051	0.030	184.370	1.287
C14's:	0.168	0.157	0.087	198.400	1.385
C15's:	0.027	0.025	0.013	212.420	1.477
Total:	100.00	100.00	100.00	102.364	0.715

Identified Components Listed in Chromatographic Order

Min.	Index	Component	Area	Wt %	Vol %	Mol %	Shift
4.613	441.67	C4?	82	0.001	0.001	0.001	UNK
4.766	446.76	3-Methyl-1-Butene	20751	0.125	0.141	0.182	1.991
5.004	454.71	C4?	58600	0.365	0.447	0.643	UNK
5.209	461.55	C4?	240321	1.497	1.831	2.638	UNK
5.311	464.95	Isopentane	1568	0.010	0.011	0.014	0.132
5.956	486.47	1-Pentene	435222	2.618	2.897	3.821	3.214
6.171	493.66	2-Methyl-1-Butene	57	0.000	0.000	0.001	0.776
6.361	500.00	n-C5	662248	4.098	4.641	5.814	0.000
6.494	504.44	trans-2-Pentene	53	0.000	0.000	0.001	-0.032
6.756	513.19	2-Methylbutene-2	219	0.001	0.001	0.002	0.212
7.122	525.40	2,2DMC4	17155	0.106	0.116	0.126	-0.034
7.418	535.28	1-Propanol	89	0.001	0.001	0.001	-0.576
7.964	553.49	2,3DMC4	133184	0.820	0.880	0.974	-0.394
8.108	558.29	2MC5	505316	3.112	3.381	3.697	-0.029
8.630	575.72	3MC5	343502	2.116	2.260	2.513	-0.002
8.818	582.00	C6 Olefin 2?	100	0.001	0.001	0.001	-0.128
9.358	600.00	n-C6	990951	6.103	6.569	7.249	0.000
9.682	604.64	2-Methylpentene-2	59	0.000	0.000	0.000	0.001
10.587	617.62	C6?	17833	0.110	0.118	0.131	UNK
10.747	619.90	2-Methyl-2-Butanol	275437	2.082	1.847	2.418	-0.262
10.949	622.80	2,4DMC5	51097	0.314	0.331	0.319	-1.173
11.278	627.51	2,2,3TMC4	3040	0.019	0.019	0.019	0.388
12.274	641.78	Benzene	89538	0.500	0.404	0.655	0.000

Min.	Index	Component	Area	Wt %	Vol %	Mol %	Shift
12.645	646.36	3,3DMC5	12953	0.080	0.082	0.081	0.395
12.945	650.07	CC6	230728	1.388	1.266	1.688	-0.964
13.695	659.32	2MC6	360328	2.212	2.314	2.247	-0.575
13.816	660.82	2,3DMC5	141888	0.871	0.890	0.885	-0.602
14.054	663.76	1,1DMCC5	34757	0.209	0.197	0.218	0.978
14.285	666.61	C6?	175	0.001	0.001	0.001	UNK
14.469	668.88	C6?	432155	2.662	2.865	3.161	UNK
15.041	675.95	C6?	78536	0.484	0.521	0.575	UNK
15.308	679.24	trans-1,3DMCC5	77874	0.468	0.444	0.488	-0.377
15.570	682.48	trans-1,2DMCC5	177220	1.066	1.007	1.111	-0.431
16.989	700.00	n-C7	1177723	7.229	7.507	7.345	0.000
19.075	715.68	cis-1,2DMCC5	544414	3.275	3.029	3.414	0.125
19.463	718.59	1,1,3-TMCC5	46524	0.280	0.267	0.255	-0.751
20.522	726.54	ECC5	76587	0.461	0.427	0.480	-0.409
20.766	728.38	2,5DMC6	52173	0.319	0.327	0.286	-0.741
20.989	730.05	2,2,3TMC5	77679	0.475	0.476	0.425	0.600
21.626	734.84	ctc-1,2,4TMCC5	59390	0.357	0.340	0.326	-0.631
21.808	736.20	C7?	12802	0.079	0.082	0.080	UNK
22.583	742.03	ctc-1,2,3TMCC5	65158	0.392	0.370	0.358	-0.494
22.951	744.79	2,3,4-TMC5	18654	0.114	0.114	0.102	-0.807
23.463	748.64	Toluene	396052	2.235	1.832	2.484	0.000
24.542	756.62	1,1,2TMCC5	125470	0.755	0.698	0.688	0.212
25.486	763.60	2MC7	471888	2.889	2.941	2.589	0.009
25.679	765.03	4MC7	146965	0.900	0.907	0.806	-0.032
26.073	767.95	C8 Olefin?	2757	0.017	0.017	0.015	-0.554
26.547	771.45	cis-1,3DMCC6	571516	3.438	3.207	3.136	-0.028
27.541	778.80	1,1DMCC6	27568	0.166	0.152	0.151	-0.170
28.185	783.57	trans-1,3EMCC5	31626	0.190	0.174	0.174	0.147
28.683	787.25	1-Octene	113059	0.680	0.676	0.620	0.000
28.938	788.91	1E1MCC5	1111	0.007	0.006	0.006	0.173
29.308	791.33	trans-1,2DMCC6	81554	0.491	0.449	0.448	-0.180
30.637	800.00	n-C8	1094877	6.704	6.778	6.007	0.000
31.501	804.63	IsoPCC5	14190	0.085	0.078	0.078	0.041

Min.	Index	Component	Area	Wt %	Vol %	Mol %	Shift
32.123	807.96	cis-2-Octene	402	0.002	0.002	0.002	-0.635
32.453	809.73	C9 Naphthene 2?	5414	0.033	0.030	0.026	0.162
33.079	813.09	cis-1,2EMCC5	18497	0.111	0.100	0.102	-0.595
33.608	815.92	C8?	11120	0.068	0.069	0.061	UNK
33.964	817.83	Vinylcyclohexene-1	13409	0.079	0.072	0.074	0.007
34.263	819.43	C8?	58370	0.357	0.361	0.320	UNK
34.843	822.54	2M4EC6	212918	1.301	1.319	1.038	-0.401
35.336	825.18	2,6DMC7	142313	0.870	0.877	0.694	0.009
35.651	826.87	1,1,3TMCC6	117991	0.710	0.651	0.576	-0.174
36.011	828.79	2,5DMC7 + 3,5DMC7(D)	12183	0.074	0.073	0.059	-0.566
36.357	830.65	3,3DMC7 + 3,5DMC7(L)	124974	0.764	0.748	0.610	0.198
36.764	832.83	C9 Naphthene 3?	17476	0.105	0.096	0.085	0.621
37.038	834.30	C9 Naphthene 4?	12167	0.073	0.067	0.059	0.650
37.765	838.19	2,3,4-TMC6	160694	0.982	0.976	0.784	-0.548
38.067	839.81	ctt-1,2,4TMCC6	74760	0.450	0.403	0.365	0.050
38.740	843.42	3,3,4TMC6	1864	0.011	0.011	0.009	-0.442
39.175	845.75	m-Xylene	440060	2.504	2.060	2.415	0.000
39.657	848.69	2,3DMC7	164061	1.003	0.981	0.800	0.092
39.897	850.15	3,4DMC7(D)	34991	0.214	0.208	0.171	-0.228
40.491	853.78	4EC7	24051	0.147	0.145	0.117	-0.215
41.230	858.28	2MC8	331694	2.027	2.019	1.618	-0.086
41.780	861.64	ctc-1,2,4TMCC6	6601	0.040	0.036	0.032	-0.697
42.399	865.42	3MC8	253762	1.551	1.530	1.238	-0.250
42.887	868.39	2,4,6TMC6	206512	1.262	1.253	1.007	0.003
44.218	876.51	C8?	148852	0.911	0.922	0.817	UNK
44.640	879.09	cis-1,4EMCC6	35476	0.213	0.191	0.173	0.299
45.276	882.97	TMC6 (2)?	13291	0.081	0.080	0.065	0.070
45.633	885.15	1-Nonene	17816	0.107	0.104	0.087	-0.149
46.373	889.66	C8?	5016	0.031	0.031	0.028	UNK
46.960	893.25	cis-4-Nonene	5373	0.032	0.032	0.026	-0.403
48.067	900.00	n-C9	861060	5.262	5.211	4.200	0.000
48.667	902.54	C9?	1739	0.011	0.011	0.009	UNK
49.730	907.05	C9?	21783	0.133	0.132	0.106	UNK

Min.	Index	Component	Area	Wt %	Vol %	Mol %	Shift
50.156	908.85	C9?	36736	0.225	0.222	0.179	UNK
50.764	911.43	C9?	27276	0.167	0.165	0.133	UNK
51.655	915.20	tert-BCC5	32434	0.195	0.178	0.158	0.180
52.388	918.31	C9?	37686	0.230	0.228	0.184	UNK
52.717	919.70	C9?	10160	0.062	0.062	0.050	UNK
53.467	922.88	C9?	82732	0.506	0.501	0.404	UNK
54.228	926.10	C9?	40494	0.247	0.245	0.198	UNK
54.759	928.35	C9?	31858	0.195	0.193	0.155	UNK
55.368	930.93	sec-BCC5 ?	43621	0.262	0.239	0.213	0.633
56.546	935.92	n-BCC5	158156	0.951	0.862	0.771	0.482
56.991	937.81	C9?	34629	0.212	0.210	0.169	UNK
58.370	943.65	C9?	131014	0.801	0.793	0.639	UNK
59.274	947.48	C9?	101947	0.623	0.617	0.497	UNK
59.796	949.69	C9?	74144	0.453	0.449	0.362	UNK
61.426	956.60	C9?	54794	0.335	0.332	0.267	UNK
62.197	959.86	1,3,5TMbenzene	44560	0.255	0.210	0.217	-0.266
62.603	961.58	2,3DMC8	13838	0.084	0.081	0.061	-0.405
63.159	963.94	C9?	3040	0.019	0.018	0.015	UNK
63.677	966.13	C9?	77828	0.476	0.471	0.380	UNK
64.192	968.32	1M2Ebenzene	86105	0.493	0.398	0.420	0.095
64.818	970.97	2MC9	77249	0.471	0.461	0.339	-0.502
65.431	973.56	3EC8	25021	0.153	0.147	0.110	-0.486
66.188	976.77	3MC9	62044	0.379	0.367	0.272	-0.216
66.943	979.97	C10 Paraffin 1?	121500	0.741	0.731	0.533	-0.008
67.410	981.95	1,2,4TMbenzene	14592	0.084	0.068	0.071	0.560
67.918	984.10	C10 Paraffin 3?	37266	0.227	0.223	0.164	0.542
68.307	985.75	IsoBCC6	4013	0.024	0.022	0.018	0.458
68.588	986.94	C10 Paraffin 5?	10894	0.067	0.065	0.048	-0.022
69.003	988.70	C9?	6302	0.039	0.038	0.031	UNK
69.782	992.00	C9?	16477	0.101	0.100	0.080	UNK
70.489	994.99	C9?	19144	0.117	0.116	0.093	UNK
71.671	1000.00	n-C10	316190	1.929	1.878	1.388	0.000
72.468	1006.02	C10?	9465	0.058	0.056	0.042	UNK

Min.	Index	Component	Area	Wt %	Vol %	Mol %	Shift
72.877	1009.12	C10?	4575	0.028	0.027	0.020	UNK
73.379	1012.91	C10?	3863	0.024	0.023	0.017	UNK
74.207	1019.17	sec-BCC6	14173	0.085	0.075	0.062	0.010
74.597	1022.12	C10?	3033	0.019	0.018	0.013	UNK
75.005	1025.20	1M2IsoPbenzene	3753	0.022	0.018	0.017	0.448
75.416	1028.30	C10?	46062	0.281	0.274	0.202	UNK
76.247	1034.58	C10?	22749	0.139	0.135	0.100	UNK
76.493	1036.44	1,3DEbenzene	5193	0.030	0.025	0.023	-0.702
76.880	1039.36	1M3n-Pbenzene	21311	0.123	0.101	0.094	1.163
77.358	1042.98	1M4n-Plbenzene	9499	0.055	0.045	0.042	-0.449
77.537	1044.33	n-Bbenzene	12523	0.072	0.060	0.055	0.015
77.844	1046.65	1,3DM5Ebenzene	18161	0.105	0.085	0.080	-0.205
78.782	1053.74	1M2n-Pbenzene + Unidentified	13198	0.076	0.062	0.058	-0.919
79.321	1057.81	C10 Aromatics	6543	0.038	0.030	0.029	-0.029
80.072	1063.49	C10?	17550	0.107	0.104	0.077	UNK
80.377	1065.79	1,4DM2Ebenzene	16907	0.097	0.079	0.074	0.782
80.854	1069.40	C11 Paraffin 4?	14219	0.087	0.084	0.057	1.169
81.072	1071.04	C10?	8419	0.051	0.050	0.037	UNK
81.592	1074.97	1,2DM4Ebenzene	14057	0.081	0.066	0.062	0.975
82.205	1079.61	C11 Paraffin 5?	162	0.001	0.001	0.001	-1.230
82.539	1082.13	C10?	3379	0.021	0.020	0.015	UNK
82.853	1084.50	C10?	3663	0.022	0.022	0.016	UNK
83.299	1087.88	1M4tert-Bbenzene	6010	0.035	0.029	0.024	0.657
83.584	1090.03	1-Undecene	3949	0.024	0.023	0.016	0.026
83.953	1092.82	C10?	2200	0.013	0.013	0.010	UNK
84.214	1094.79	C10?	1409	0.009	0.008	0.006	UNK
84.904	1100.00	n-C11	50827	0.310	0.297	0.203	0.000
85.656	1107.85	C11?	537	0.003	0.003	0.002	UNK
85.827	1109.64	C11?	292	0.002	0.002	0.001	UNK
86.178	1113.30	C11?	211	0.001	0.001	0.001	UNK
86.634	1118.07	C11?	968	0.006	0.006	0.004	UNK
86.884	1120.68	tert-1B2Mbenzene	2039	0.012	0.010	0.008	1.142
87.080	1122.73	1E2n-Pbenzene	372	0.002	0.002	0.002	0.752

Min. %	Index Shift	Component	Area	Wt %	Vol %	Mol	
87.476	1126.86	C11 Aromatics 2?	418	0.002	0.002	0.002	0.802
87.881	1131.09	1M3n-Bbenzene + Unidentified	4301	0.025	0.021	0.017	0.830
88.206	1134.49	1,3DIsoPbenzene	904	0.005	0.004	0.003	0.590
88.461	1137.14	C11?	832	0.005	0.005	0.003	UNK
88.666	1139.29	C11?	923	0.006	0.005	0.004	UNK
89.020	1142.99	C11?	970	0.006	0.006	0.004	UNK
89.507	1148.08	C11?	905	0.006	0.005	0.004	UNK
90.015	1153.38	C11?	1268	0.008	0.007	0.005	UNK
90.436	1157.77	1,2,3,4Tehydronapthalene	1959	0.011	0.008	0.009	1.299
90.925	1162.88	Napthalene	754	0.004	0.003	0.003	-0.060
91.325	1167.06	t-1B3,5DMbenzene	911	0.005	0.004	0.003	0.328
91.897	1173.03	C12 Paraffins + Unidentified?	1118	0.007	0.007	0.004	0.018
93.402	1188.75	1-Dodecene	214	0.001	0.001	0.001	-0.762
94.480	1200.00	n-C12	2315	0.014	0.014	0.009	0.000
95.801	1216.61	C12 Aromatics ?	254	0.002	0.001	0.001	-2.307
102.434	1300.00	n-C13	8818	0.054	0.051	0.030	0.000
109.485	1400.00	n-C14	27579	0.168	0.157	0.087	0.000
119.138	1536.90	C15?	1494	0.009	0.008	0.004	UNK
122.009	1577.61	C15?	296	0.002	0.002	0.001	UNK
127.391	1653.93	C15?	2571	0.016	0.015	0.008	UNK
			16393282	100.00	100.00	100.00	

Types by Carbon Number

Class	Carbon Number	Weight %	Volume %	Mole %
Aromatics				
	6	0.500	0.404	0.655
	7	2.235	1.832	2.484
	8	2.504	2.060	2.415
	9	0.832	0.676	0.708
	10	0.713	0.581	0.544
	11	0.076	0.063	0.053
	12	0.012	0.010	0.008
		6.872	5.626	6.865
C14+				
	15	0.027	0.025	0.013
		0.027	0.025	0.013
Iso-Paraffins				
	5	0.010	0.011	0.014
	6	6.154	6.637	7.309
	7	3.494	3.636	3.551
	8	4.583	4.652	4.107
	9	10.286	10.218	8.209
	10	2.122	2.074	1.527
	11	0.088	0.085	0.057
	12	0.007	0.007	0.004
		26.743	27.318	24.778

Class	Carbon Number	Weight %	Volume %	Mole %
Naphthenes				
	6	1.388	1.266	1.688
	7	5.479	5.104	5.711
	8	6.271	5.841	5.721
	9	3.032	2.753	2.458
	10	0.109	0.097	0.080
		16.279	15.061	15.658
Olefins				
	5	2.744	3.041	4.006
	6	0.001	0.001	0.001
	8	0.778	0.767	0.711
	9	0.140	0.136	0.113
	11	0.024	0.023	0.016
	12	0.001	0.001	0.001
		3.688	3.968	4.848
Oxygenates				
	3	0.001	0.001	0.001
	5	2.082	1.847	2.418
		2.083	1.847	2.419
Paraffins				
	5	4.098	4.641	5.814
	6	6.103	6.569	7.249
	7	7.229	7.507	7.345
	8	6.818	6.892	6.110
	9	5.262	5.211	4.200
	10	1.929	1.878	1.388
	11	0.310	0.297	0.203
	12	0.014	0.014	0.009
	13	0.054	0.051	0.030
	14	0.168	0.157	0.087
		31.983	33.216	32.432

Class	Carbon Number	Weight %	Volume %	Mole %
Unknowns				
	4	1.863	2.278	3.282
	6	3.256	3.505	3.868
	7	0.079	0.082	0.080
	8	1.368	1.383	1.226
	9	4.948	4.900	3.950
	10	0.771	0.751	0.555
	11	0.042	0.040	0.028
		12.327	12.939	12.987

PIANO LIBRARY

RI	Class	#C	Name	MW	SpGrav	BP	OxMF	RF
-1500.00	C14+	15	C15?	212.42	0.7685	268.2	0.0000	0.9893
-1400.00	C14+	14	C14?	198.40	0.7628	253.7	0.0000	0.9899
-1300.00	Unknowns	13	C13?	184.37	0.7564	235.4	0.0000	0.9907
-1200.00	Unknowns	12	C12?	170.34	0.7487	216.3	0.0000	0.9916
-1100.00	Unknowns	11	C11?	156.30	0.7443	195.9	0.0000	0.9927
-1000.00	Unknowns	10	C10?	142.28	0.7341	174.1	0.0000	0.9940
-900.00	Unknowns	9	C9?	128.25	0.7217	150.8	0.0000	0.9955
-800.00	Unknowns	8	C8?	114.22	0.7068	125.7	0.0000	0.9975
-700.00	Unknowns	7	C7?	100.75	0.6882	98.4	0.0000	1.0000
-600.00	Unknowns	6	C6?	86.18	0.6640	68.7	0.0000	1.0034
-500.00	Unknowns	5	C5?	72.15	0.6310	36.1	0.0000	1.0080
-400.00	Unknowns	4	C4?	58.10	0.5844	-0.6	0.0000	1.0151
100.00	Paraffins	1	Methane	16.04	0.4069	-161.6	0.0000	1.1207
163.50	Olefins	2	Ethelene	28.05	0.5630	-103.7	0.0000	0.9799
200.00	Paraffins	2	Ethane	30.07	0.5612	-88.6	0.0000	1.0503
288.73	Olefins	3	Propylene	42.08	0.5989	-47.8	0.0000	0.9799
300.00	Paraffins	3	Propane	44.10	0.5794	-42.1	0.0000	1.0268
336.86	Naphthenes	3	CC3	39.06	0.6886	-32.8	0.0000	0.9799
353.72	Paraffins	4	Isobutane	58.12	0.5573	-11.7	0.0000	1.0151
354.40	Oxygenates	1	Methanol	32.04	0.7914	65.2	0.4993	2.2384
385.35	Olefins	4	Butene-1	56.12	0.5951	-6.3	0.0000	0.9799
387.75	Olefins	4	Isobutylene	56.12	0.5942	-6.9	0.0000	0.9799
390.63	Olefins	4	1,3-Butadiene	54.09	0.6211	-4.5	0.0000	0.9447

RI	Class	#C	Name	MW	SpGrav	BP	OxMF	RF
400.00	Paraffins	4	n-C4	58.10	0.5844	-0.6	0.0000	1.0151
406.08	Olefins	4	trans-Butene-2	56.12	0.6042	0.9	0.0000	0.9799
408.82	Iso-Paraffins	5	Neopentane	72.15	0.6130	9.5	0.0000	1.0080
416.13	Olefins	4	cis-Butene-2	56.12	0.6213	3.7	0.0000	0.9799
429.18	Oxygenates	2	Ethanol	46.07	0.7893	78.5	0.3473	1.6091
444.77	Olefins	5	3-Methyl-1-Butene	70.13	0.6325	20.1	0.0000	0.9799
450.39	Naphthenes	4	CC4	56.11	0.6943	12.6	0.0000	0.9799
464.82	Iso-Paraffins	5	Isopentane	72.15	0.6247	27.8	0.0000	1.0080
476.26	Oxygenates	3	2-Propanol	60.10	0.7855	82.4	0.2662	1.3994
483.26	Olefins	5	1-Pentene	70.13	0.6457	30.0	0.0000	0.9799
492.88	Olefins	5	2-Methyl-1-Butene	70.13	0.6557	31.2	0.0000	0.9799
500.00	Paraffins	5	n-C5	72.15	0.6310	36.1	0.0000	1.0080
502.86	Olefins	5	2-Methyl-1,3-Butadiene	70.13	0.6549	34.0	0.0000	0.9799
504.47	Olefins	5	trans-2-Pentene	70.13	0.6533	36.4	0.0000	0.9799
508.46	Oxygenates	4	2-Methyl-2-Propanol	74.12	0.7887	82.3	0.2158	1.2945
509.64	Olefins	5	cis-2-Pentene	70.13	0.6608	36.9	0.0000	0.9799
512.98	Olefins	5	2-Methylbutene-2	70.13	0.6623	38.6	0.0000	0.9799
525.43	Iso-Paraffins	6	2,2DMC4	86.18	0.6492	49.7	0.0000	1.0034
535.86	Oxygenates	3	1-Propanol	60.10	0.8035	97.4	0.2662	1.3994
540.94	Olefins	5	Cyclopentene	68.12	0.7720	44.2	0.0000	0.9517
544.16	Olefins	6	4-Methylpentene-1	84.16	0.6686	53.9	0.0000	0.9799
545.84	Olefins	5	2,3-Pentadiene	68.12	0.6950	48.3	0.0000	0.9517
552.16	Naphthenes	5	CC5	70.13	0.7505	49.3	0.0000	0.9799
553.06	Oxygenates	5	tert-Butyl methyl ether	88.15	0.7405	55.2	0.1815	1.2315
553.88	Iso-Paraffins	6	2,3DMC4	86.18	0.6664	58.0	0.0000	1.0034
556.26	Olefins	6	C6 Olefin 1?	84.16	0.6680	61.9	0.0000	0.9799
558.32	Iso-Paraffins	6	2MC5	86.18	0.6579	60.3	0.0000	1.0034
575.72	Iso-Paraffins	6	3MC5	86.18	0.6690	63.3	0.0000	1.0034
582.13	Olefins	6	C6 Olefin 2?	84.16	0.6700	63.3	0.0000	0.9799
583.30	Oxygenates	4	2-Butanol	74.12	0.8080	99.5	0.2158	1.2945
583.41	Olefins	6	1-Hexene	84.16	0.6780	63.5	0.0000	0.9799
598.50	Olefins	6	C6 Olefin 3?	84.16	0.6710	65.6	0.0000	0.9799
600.00	Paraffins	6	n-C6	86.18	0.6640	68.7	0.0000	1.0034

RI	Class	#C	Name	MW	SpGrav	BP	OxMF	RF
601.28	Olefins	6	C6 Olefin 4?	84.16	0.6720	66.2	0.0000	0.9799
602.05	Olefins	6	C6 Olefin 5?	84.16	0.6730	66.5	0.0000	0.9799
603.09	Olefins	6	trans-2-Hexene	84.16	0.6827	67.9	0.0000	0.9799
604.64	Olefins	6	2-Methylpentene-2	84.16	0.6912	67.3	0.0000	0.9799
606.14	Olefins	6	C6 Olefin 6?	84.16	0.6870	68.6	0.0000	0.9799
606.96	Olefins	6	C6 Olefin 7?	84.16	0.6870	68.7	0.0000	0.9799
609.61	Olefins	6	cis-2-Hexene	84.16	0.6920	68.9	0.0000	0.9799
611.98	Oxygenates	4	2-Methyl-1-Propanol	74.12	0.8018	108.0	0.2158	1.2945
614.34	Olefins	6	C6 Olefin 8?	84.16	0.6880	71.2	0.0000	0.9799
615.19	Iso-Paraffins	7	2,2DMC5	100.75	0.6782	79.2	0.0000	1.0000
619.33	Naphthenes	6	MCC5	84.16	0.7536	71.8	0.0000	0.9799
620.16	Oxygenates	5	2-Methyl-2-Butanol	88.15	0.8059	102.5	0.0000	1.2316
623.97	Iso-Paraffins	7	2,4DMC5	100.75	0.6772	80.5	0.0000	1.0000
625.82	Olefins	6	C6 Olefin 9?	84.16	0.6900	74.7	0.0000	0.9799
627.12	Iso-Paraffins	7	2,2,3TMC4	100.75	0.6946	80.9	0.0000	1.0000
637.68	Olefins	6	C6 Olefin 10?	84.16	0.7080	78.0	0.0000	0.9799
638.52	Olefins	6	C6 Olefin 11?	84.16	0.7100	78.9	0.0000	0.9799
639.80	Olefins	6	1-Methylcyclopentene	68.12	0.7300	79.0	0.0000	0.9517
641.78	Aromatics	6	Benzene	78.11	0.8844	80.1	0.0000	0.9095
643.66	Oxygenates	4	1-Butanol	74.12	0.8098	117.2	0.2158	1.2945
645.96	Iso-Paraffins	7	3,3DMC5	100.75	0.6976	86.1	0.0000	1.0000
651.03	Naphthenes	6	CC6	84.16	0.7834	80.7	0.0000	0.9799
652.38	Olefins	7	C7 Olefin 1?	98.19	0.6900	83.3	0.0000	0.9799
655.66	Olefins	7	C7 Olefin 2?	98.19	0.6900	82.5	0.0000	0.9799
658.42	Olefins	7	C7 Olefin 3?	98.19	0.6900	85.0	0.0000	0.9799
659.90	Iso-Paraffins	7	2MC6	100.75	0.6830	90.0	0.0000	1.0000
661.42	Iso-Paraffins	7	2,3DMC5	100.75	0.6996	91.3	0.0000	1.0000
662.78	Naphthenes	7	1,1DMCC5	98.19	0.7593	87.8	0.0000	0.9799
670.69	Iso-Paraffins	7	3MC6	100.75	0.6917	91.8	0.0000	1.0000
677.56	Naphthenes	7	cis-1,3DMCC5	98.19	0.7496	90.8	0.0000	0.9799
679.62	Naphthenes	7	trans-1,3DMCC5	98.19	0.7537	91.7	0.0000	0.9799
681.71	Iso-Paraffins	7	3EC5	100.75	0.7028	93.5	0.0000	1.0000
682.91	Naphthenes	7	trans-1,2DMCC5	98.19	0.7562	91.9	0.0000	0.9799

RI	Class	#C	Name	MW	SpGrav	BP	OxMF	RF
685.12	Olefins	7	1-Heptene	98.19	0.7015	93.6	0.0000	0.9799
685.48	Iso-Paraffins	8	2,2,4TMC5	114.23	0.6900	99.2	0.0000	0.9975
693.14	Olefins	7	C7 Olefin 4?	98.19	0.7000	96.9	0.0000	0.9799
697.50	Olefins	7	trans-3-Heptene	98.19	0.7026	95.7	0.0000	0.9799
700.00	Paraffins	7	n-C7	100.75	0.6882	98.4	0.0000	1.0000
700.88	Olefins	7	cis-3-Heptene	98.19	0.7073	95.8	0.0000	0.9799
701.84	Olefins	7	C7 Olefin 5?	98.19	0.7000	97.7	0.0000	0.9799
702.70	Olefins	7	C7 Olefin 6?	98.19	0.7000	98.3	0.0000	0.9799
704.11	Olefins	7	trans-2-Heptene	98.19	0.7057	97.9	0.0000	0.9799
705.46	Olefins	7	C7 Olefin 7?	98.19	0.7100	100.1	0.0000	0.9799
708.22	Olefins	8	2,4,4-TMpentene-1	112.21	0.7151	101.5	0.0000	0.9799
711.05	Olefins	7	cis-2-Heptene	98.19	0.7116	98.4	0.0000	0.9799
715.55	Naphthenes	7	cis-1,2DMCC5	98.19	0.7726	99.5	0.0000	0.9799
715.98	Naphthenes	7	MCC6	98.19	0.7740	100.9	0.0000	0.9799
719.34	Naphthenes	8	1,1,3-TMCC5	112.21	0.7482	104.9	0.0000	0.9799
719.42	Iso-Paraffins	8	2,2DMC6	114.23	0.6996	106.8	0.0000	0.9975
724.72	Olefins	8	2,4,4-TMpentene-2	112.21	0.7218	104.9	0.0000	0.9799
726.95	Naphthenes	7	ECC5	98.18	0.7710	103.5	0.0000	0.9799
729.12	Iso-Paraffins	8	2,5DMC6	114.23	0.6979	109.1	0.0000	0.9975
729.45	Iso-paraffins	8	2,2,3TMC5	114.23	0.7121	109.8	0.0000	0.9955
730.78	Iso-Paraffins	8	2,4DMC6	114.23	0.7047	109.4	0.0000	0.9975
735.47	Naphthenes	8	ctc-1,2,4TMCC5	112.21	0.7518	109.3	0.0000	0.9799
737.23	Paraffins	8	3,3DMC6	114.23	0.7100	112.0	0.0000	0.9975
742.52	Naphthenes	8	ctc-1,2,3TMCC5	112.21	0.7580	110.2	0.0000	0.9799
745.60	Paraffins	8	2,3,4-TMC5	114.23	0.7191	113.5	0.0000	0.9975
748.64	Aromatics	7	Toluene	92.13	0.8719	110.6	0.0000	0.9195
749.26	Iso-Paraffins	8	2,3,3-TMC5	114.23	0.7262	114.8	0.0000	0.9975
756.41	Naphthenes	8	1,1,2TMCC5	112.21	0.7725	113.7	0.0000	0.9799
756.92	Iso-Paraffins	8	2,3DMC6	114.23	0.7165	115.6	0.0000	0.9975
758.16	Iso-Paraffins	8	2M3EC5	114.23	0.7193	115.7	0.0000	0.9975
763.59	Iso-Paraffins	8	2MC7	114.23	0.7021	117.3	0.0000	0.9975
764.08	Olefins	9	3,5,5TM1-hexene	126.24	0.7500	115.5	0.0000	0.9799
765.06	Iso-Paraffins	8	4MC7	114.23	0.7090	117.7	0.0000	0.9975

RI	Class	#C	Name	MW	SpGrav	BP	OxMF	RF
765.36	Iso-Paraffins	8	3M3EC5	114.23	0.7274	118.3	0.0000	0.9975
765.81	Iso-Paraffins	8	3,4DMC6(D)	114.23	0.7192	117.7	0.0000	0.9975
766.42	Iso-Paraffins	8	3,4DMC6(L)	114.23	0.7192	117.7	0.0000	0.9975
768.50	Olefins	8	C8 Olefin?	112.21	0.7100	116.4	0.0000	0.9799
771.35	Iso-Paraffins	8	3MC7	114.23	0.7101	118.0	0.0000	0.9975
771.48	Naphthenes	8	cis-1,3DMCC6	112.21	0.7660	120.1	0.0000	0.9799
772.34	Naphthenes	8	cct-1,2,4TMCC5	112.21	0.7680	116.7	0.0000	0.9799
772.44	Iso-Paraffins	8	3EC6	114.23	0.7178	118.5	0.0000	0.9975
773.43	Naphthenes	8	trans-1,4DMCC6	112.21	0.7670	119.4	0.0000	0.9799
778.97	Naphthenes	8	1,1DMCC6	112.21	0.7809	119.5	0.0000	0.9799
782.86	Iso-Paraffins	9	2,2,5TMC6	128.26	0.7072	124.1	0.0000	0.9955
783.42	Naphthenes	8	trans-1,3EMCC5	112.21	0.7810	121.4	0.0000	0.9799
785.72	Naphthenes	8	cis-1,3EMCC5	112.21	0.7810	122.2	0.0000	0.9799
785.95	Naphthenes	7	CC7	98.19	0.8109	118.5	0.0000	0.9799
787.02	Naphthenes	8	trans-1,2EMCC5	112.21	0.7850	122.5	0.0000	0.9799
787.25	Olefins	8	1-Octene	112.22	0.7193	121.3	0.0000	0.9799
788.74	Naphthenes	8	1E1MCC5	112.21	0.7854	121.5	0.0000	0.9799
789.44	Iso-Paraffins	9	2,2,4TMC6	128.26	0.7156	126.5	0.0000	0.9955
791.51	Naphthenes	8	trans-1,2DMCC6	112.21	0.7803	123.4	0.0000	0.9799
797.59	Naphthenes	8	ccc-1,2,3TMCC5	112.21	0.7836	123.0	0.0000	0.9799
798.85	Naphthenes	8	cis-1,4DMCC6	112.21	0.7963	124.3	0.0000	0.9799
799.30	Naphthenes	8	trans-1,3DMCC6	112.21	0.7847	124.4	0.0000	0.9799
800.00	Paraffins	8	n-C8	114.23	0.7068	125.7	0.0000	0.9975
802.75	Olefins	8	trans-2-Octene	112.22	0.7243	125.0	0.0000	0.9799
803.76	Olefins	9	C9 Olefin 1?	126.24	0.7240	124.0	0.0000	0.9799
804.48	Iso-Paraffins	9	2,4,4-TMC6	128.26	0.7238	130.6	0.0000	0.9955
804.59	Naphthenes	8	IsoPCC5	112.21	0.7808	126.4	0.0000	0.9799
805.20	Naphthenes	9	C9 Naphthene 1?	126.24	0.7800	126.5	0.0000	0.9799
808.60	Olefins	8	cis-2-Octene	112.22	0.7287	125.6	0.0000	0.9799
809.57	Naphthenes	9	C9 Naphthene 2?	126.24	0.7800	128.3	0.0000	0.9799
811.97	Iso-Paraffins	9	2,3,5-TMC6	128.26	0.7219	131.4	0.0000	1.0000
813.68	Naphthenes	8	cis-1,2EMCC5	112.21	0.7970	132.4	0.0000	0.9799
814.97	Iso-Paraffins	9	2,2DMC7	128.26	0.7200	130.5	0.0000	0.9955

RI	Class	#C	Name	MW	SpGrav	BP	OxMF	RF
816.98	Naphthenes	8	cis-1,2DMCC6	112.21	0.8006	129.7	0.0000	0.9799
817.82	Olefins	8	Vinylcyclohexene-1	109.19	0.7800	127.0	0.0000	0.9535
818.32	Iso-Paraffins	9	2,4DMC7	128.26	0.7143	133.4	0.0000	0.9955
820.72	Iso-Paraffins	9	4,4DMC7	128.26	0.7258	134.4	0.0000	0.9955
821.49	Naphthenes	8	n-PCC5	112.21	0.7765	130.9	0.0000	0.9799
821.50	Naphthenes	9	ccc-1,3,5TMCC6+n-PCC5	126.23	0.7737	138.4	0.0000	0.9799
821.56	Naphthenes	8	ECC6	112.21	0.7879	131.8	0.0000	0.9799
822.94	Iso-Paraffins	9	2M4EC6	128.26	0.7050	135.0	0.0000	0.9955
825.17	Iso-Paraffins	9	2,6DMC7	128.26	0.7089	135.2	0.0000	0.9955
827.04	Naphthenes	9	1,1,3TMCC6	126.24	0.7788	136.6	0.0000	0.9799
828.06	Naphthenes	9	1,1,4TMCC6	126.23	0.7760	135.0	0.0000	0.9799
829.36	Iso-Paraffins	9	2,5DMC7 + 3,5DMC7(D)	128.26	0.7265	136.0	0.0000	0.9955
830.45	Iso-Paraffins	9	3,3DMC7 + 3,5DMC7(L)	128.26	0.7299	137.0	0.0000	0.9955
832.21	Naphthenes	9	C9 Naphthene 3?	126.24	0.7790	134.4	0.0000	0.9799
833.65	Naphthenes	9	C9 Naphthene 4?	126.24	0.7790	135.0	0.0000	0.9799
837.35	Aromatics	8	Ebenzene	106.16	0.8718	136.2	0.0000	0.9271
838.74	Iso-Paraffins	9	2,3,4-TMC6	128.26	0.7190	139.1	0.0000	0.9955
839.76	Naphthenes	9	ctt-1,2,4TMCC6	126.23	0.7980	141.2	0.0000	0.9799
841.70	Olefins	9	C9 Olefin 2?	126.24	0.7250	133.3	0.0000	0.9799
843.86	Iso-Paraffins	9	3,3,4TMC6	128.26	0.7454	140.4	0.0000	0.9955
845.75	Aromatics	8	m-Xylene	106.16	0.8688	139.1	0.0000	0.9271
846.83	Aromatics	8	p-Xylene	106.16	0.8658	138.4	0.0000	0.9271
848.60	Iso-Paraffins	9	2,3DMC7	128.25	0.7302	140.5	0.0000	0.9955
850.38	Iso-Paraffins	9	3,4DMC7(D)	128.25	0.7356	140.6	0.0000	0.9955
851.22	Iso-Paraffins	9	3,4DMC7(L)	128.25	0.7356	140.6	0.0000	0.9955
852.82	Iso-Paraffins	9	3,3MEC6	128.26	0.7300	140.6	0.0000	0.9955
853.99	Iso-Paraffins	9	4EC7	128.26	0.7270	141.2	0.0000	0.9955
855.89	Iso-Paraffins	9	4MC8	128.26	0.7199	142.5	0.0000	0.9955
858.37	Iso-Paraffins	9	2MC8	128.26	0.7175	143.3	0.0000	0.9955
862.34	Naphthenes	9	ctc-1,2,4TMCC6	126.24	0.7920	147.8	0.0000	0.9799
864.10	Iso-Paraffins	9	3EC7	128.26	0.7260	143.1	0.0000	0.9955
865.67	Iso-Paraffins	9	3MC8	128.25	0.7245	143.5	0.0000	0.9955
866.66	Iso-Paraffins	9	3,3-DEC5	128.25	0.7575	147.2	0.0000	0.9955

RI	Class	#C	Name	MW	SpGrav	BP	OxMF	RF
868.39	Iso-Paraffins	9	2,4,6TMC6	128.26	0.7200	146.9	0.0000	0.9955
868.99	Aromatics	8	O-Xylene + 1,1,2TMCC6	106.16	0.8848	144.4	0.0000	0.9271
869.00	Naphthenes	9	1,1,2TMCC6	126.24	0.8030	146.0	0.0000	0.9799
873.79	Iso-Paraffins	9	TMC6 (1)?	128.26	0.7200	148.9	0.0000	0.9955
877.96	Naphthenes	9	trans-1,4EMCC6	126.24	0.7798	149.1	0.0000	0.9799
878.79	Naphthenes	9	cis-1,4EMCC6	126.24	0.7969	152.6	0.0000	0.9799
882.90	Iso-Paraffins	9	TMC6 (2)?	128.26	0.7300	151.0	0.0000	0.9955
885.30	Olefins	9	1-Nonene	126.24	0.7334	146.9	0.0000	0.9799
886.14	Naphthenes	9	IsoBCC5	126.24	0.7850	148.0	0.0000	0.9799
891.99	Olefins	9	trans-4-Nonene	126.24	0.7318	145.9	0.0000	0.9799
893.65	Olefins	9	cis-4-Nonene	126.24	0.7330	146.5	0.0000	0.9799
894.49	Olefins	9	trans-3-Nonene	126.24	0.7294	147.7	0.0000	0.9799
895.98	Olefins	9	cis-3-Nonene	126.24	0.7294	147.7	0.0000	0.9799
897.85	Iso-Paraffins	9	TMC6 (3)?	128.26	0.7300	154.8	0.0000	0.9955
900.00	Paraffins	9	n-C9	128.25	0.7217	150.8	0.0000	0.9955
904.24	Olefins	9	trans-2-Nonene	126.24	0.7380	148.5	0.0000	0.9799
904.70	Naphthenes	9	1M2PCC5	126.24	0.7961	152.6	0.0000	0.9799
910.64	Aromatics	9	IsoPbenzene	120.19	0.8666	152.4	0.0000	0.9329
914.28	Olefins	9	cis-2-Nonene	126.24	0.7380	148.5	0.0000	0.9799
915.02	Naphthenes	9	tert-BCC5	126.24	0.7846	154.4	0.0000	0.9799
916.25	Olefins	9	C9 Olefin 3?	126.24	0.7350	151.5	0.0000	0.9799
916.81	Naphthenes	9	IsoPCC6	126.24	0.8060	154.6	0.0000	0.9799
921.46	Iso-Paraffins	10	3,3,5TMC7	142.28	0.7428	155.7	0.0000	0.9940
924.01	Iso-Paraffins	10	2,2DMC8	142.28	0.7285	156.9	0.0000	0.9940
930.30	Naphthenes	9	sec-BCC5 ?	126.24	0.7846	155.5	0.0000	0.9799
932.86	Iso-Paraffins	10	2,6DMC8	142.28	0.7313	160.0	0.0000	0.9940
935.44	Naphthenes	9	n-BCC5	126.24	0.7888	156.6	0.0000	0.9799
942.68	Iso-Paraffins	10	3,3DMC8	142.28	0.7432	161.2	0.0000	0.9940
944.55	Aromatics	9	n-Pbenzene	120.19	0.8666	159.2	0.0000	0.9329
952.58	Aromatics	9	1M3Ebenzene	120.19	0.8690	161.3	0.0000	0.9329
954.39	Aromatics	9	1M4Ebenzene	120.19	0.8657	162.0	0.0000	0.9329
960.13	Aromatics	9	1,3,5TMbenzene	120.19	0.8696	164.7	0.0000	0.9329
961.99	IsoParaffins	10	2,3DMC8	142.28	0.7420	164.3	0.0000	0.9940

RI	Class	#C	Name	MW	SpGrav	BP	OxMF	RF
966.83	Iso-Paraffins	10	5MC9	142.28	0.7325	165.1	0.0000	0.9940
968.22	Aromatics	9	1M2Ebenzene	120.19	0.8852	165.1	0.0000	0.9329
969.32	Iso-Paraffins	10	3,3,4TMC7	142.28	0.7240	165.6	0.0000	0.9940
971.47	Iso-Paraffins	10	2MC9	142.28	0.7306	167.0	0.0000	0.9940
974.05	Iso-Paraffins	10	3EC8	142.28	0.7442	167.8	0.0000	0.9940
976.99	Iso-Paraffins	10	3MC9	142.28	0.7375	168.0	0.0000	0.9940
979.98	Iso-Paraffins	10	C10 Paraffin 1?	142.28	0.7250	169.0	0.0000	0.9940
980.44	Iso-Paraffins	10	C10 Paraffin 2?	142.28	0.7300	169.2	0.0000	0.9940
981.06	Aromatics	10	tert-Bbenzene	134.22	0.8710	169.1	0.0000	0.9376
981.39	Aromatics	9	1,2,4TMbenzene	120.19	0.8802	169.3	0.0000	0.9329
983.56	Iso-Paraffins	10	C10 Paraffin 3?	142.28	0.7300	169.8	0.0000	0.9940
984.75	Iso-Paraffins	10	C10 Paraffin 4?	142.28	0.7300	170.0	0.0000	0.9940
985.29	Naphthenes	10	IsoBCC6	140.26	0.7990	171.3	0.0000	0.9799
986.96	Iso-Paraffins	10	C10 Paraffin 5?	142.28	0.7300	170.8	0.0000	0.9940
987.45	Iso-Paraffins	10	C10 Paraffin 6?	142.28	0.7350	171.0	0.0000	0.9940
990.94	Olefins	10	1-Decene	140.27	0.7450	170.6	0.0000	0.9799
993.55	Naphthenes	10	t-1M2PCC6	140.27	0.8150	176.7	0.0000	0.9799
994.16	Aromatics	10	IsoBbenzene	134.22	0.8577	172.8	0.0000	0.9376
996.16	Aromatics	10	sec-Bbenzene	134.22	0.8665	173.3	0.0000	0.9376
1000.00	Paraffins	10	n-C10	142.28	0.7341	174.1	0.0000	0.9940
1001.38	Iso-Paraffins	11	C11 Paraffin 1?	156.31	0.7400	174.9	0.0000	0.9927
1003.86	Aromatics	9	1,2,3TMbenzene	120.19	0.8944	176.1	0.0000	0.9329
1007.35	Aromatics	10	1M3IsoPbenzene	134.22	0.8655	175.8	0.0000	0.9376
1010.71	Aromatics	10	1M4IsoPbenzene	134.22	0.8618	177.1	0.0000	0.9376
1015.68	Aromatics	9	2,3-Dihydroindene	118.18	0.9640	177.9	0.0000	0.9172
1019.16	Naphthenes	10	sec-BCC6	140.27	0.8131	179.3	0.0000	0.9799
1024.75	Aromatics	10	1M2IsoPbenzene	134.22	0.8811	178.2	0.0000	0.9376
1030.37	Naphthenes	10	n-BCC6	140.27	0.7992	180.9	0.0000	0.9799
1037.14	Aromatics	10	1,3DEbenzene	134.22	0.8639	181.1	0.0000	0.9376
1038.20	Aromatics	10	1M3n-Pbenzene	134.22	0.8653	182.0	0.0000	0.9376
1042.16	Aromatics	10	1,4DEbenzene	134.22	0.8620	183.8	0.0000	0.9376
1043.43	Aromatics	10	1M4n-PIbenzene	134.22	0.8628	183.4	0.0000	0.9376
1044.32	Aromatics	10	n-Bbenzene	134.22	0.8646	183.6	0.0000	0.9376

RI	Class	#C	Name	MW	SpGrav	BP	OxMF	RF
1046.86	Aromatics	10	1,3DM5Ebenzene	134.22	0.8807	183.8	0.0000	0.9376
1048.31	Aromatics	10	1,2DEbenzene	134.22	0.8843	183.4	0.0000	0.9376
1054.66	Aromatics	10	1M2n-Pbenzene + Unidentif	134.22	0.8779	185.0	0.0000	0.9376
1057.06	Iso-Paraffins	11	C11 Paraffin 2?	156.31	0.7400	186.8	0.0000	0.9927
1057.84	Aromatics	10	C10 Aromatics	134.22	0.8900	186.5	0.0000	0.9376
1060.32	Naphthenes	10	trans-1,2DM4PCC5	140.27	0.8200	187.3	0.0000	0.9799
1061.98	Iso-Paraffins	11	C11 Paraffin 3?	156.31	0.7400	187.8	0.0000	0.9927
1065.01	Aromatics	10	1,4DM2Ebenzene	134.22	0.8816	186.8	0.0000	0.9376
1066.72	Aromatics	10	1,3DM4Ebenzene	134.22	0.8762	188.4	0.0000	0.9376
1068.23	Iso-Paraffins	11	C11 Paraffin 4?	156.31	0.7400	189.4	0.0000	0.9927
1074.00	Aromatics	10	1,2DM4Ebenzene	134.22	0.8788	189.5	0.0000	0.9376
1077.56	Aromatics	10	1,3DM2Ebenzene	134.22	0.8948	190.0	0.0000	0.9376
1080.84	Iso-Paraffins	11	C11 Paraffin 5?	156.31	0.7450	191.7	0.0000	0.9927
1087.22	Aromatics	11	1M4tert-Bbenzene	148.25	0.8612	192.8	0.0000	0.9415
1090.00	Olefins	11	1-Undecene	154.29	0.7503	192.7	0.0000	0.9799
1090.31	Aromatics	10	1,2DM3Ebenzene	134.22	0.8965	193.9	0.0000	0.9376
1100.00	Paraffins	11	n-C11	156.31	0.7443	195.9	0.0000	0.9927
1101.06	Aromatics	11	1E4IsoPbenzene ?	148.25	0.8650	195.1	0.0000	0.9415
1101.84	Aromatics	10	1,2,4,5TeMbenzene	134.22	0.8918	196.8	0.0000	0.9376
1104.60	Aromatics	11	2MBbenzene	148.24	0.8650	196.7	0.0000	0.9415
1105.84	Aromatics	10	1,2,3,5TeMbenzene	134.22	0.8900	196.9	0.0000	0.9376
1119.54	Aromatics	11	tert-1B2Mbenzene	148.24	0.8650	198.9	0.0000	0.9415
1123.48	Aromatics	11	1E2n-Pbenzene	148.25	0.8600	199.9	0.0000	0.9415
1125.51	Aromatics	11	C11 Aromatics 1?	148.25	0.8600	200.3	0.0000	0.9415
1126.06	Aromatics	11	C11 Aromatics 2?	148.25	0.8650	200.6	0.0000	0.9415
1130.26	Aromatics	11	1M3n-Bbenzene + Unidentif	148.25	0.8650	201.3	0.0000	0.9415
1133.90	Aromatics	12	1,3DIsoPbenzene	162.27	0.8559	203.2	0.0000	0.9447
1145.86	Aromatics	11	n-Penbenzene	148.24	0.8628	205.4	0.0000	0.9415
1150.32	Naphthenes	12	t-1M2(4MP)CC5	168.33	0.8200	204.4	0.0000	0.9799
1156.47	Aromatics	10	1,2,3,4Tehydronapthalene	132.20	0.9694	207.6	0.0000	0.9236
1162.94	Aromatics	10	Napthalene	128.17	0.9625	218.0	0.0000	0.8954
1166.73	Aromatics	12	t-1B3,5DMbenzene	162.27	0.8671	209.0	0.0000	0.9447
1170.71	Aromatics	12	t-1B4Ebenzene	162.27	0.8610	212.1	0.0000	0.9447

RI	Class	#C	Name	MW	SpGrav	BP	OxMF	RF
1173.01	Iso-Paraffins	12	C12 Paraffins + Unidentified	170.34	0.7500	211.0	0.0000	0.9916
1174.63	Aromatics	11	C11 Aromatics?	148.25	0.8600	210.5	0.0000	0.9415
1189.51	Olefins	12	1-Dodecene	168.32	0.7584	213.4	0.0000	0.9799
1200.00	Paraffins	12	n-C12	170.34	0.7487	216.3	0.0000	0.9916
1205.20	Aromatics	11	C11 Aromatics 3?	148.25	0.8700	216.9	0.0000	0.9415
1209.03	Aromatics	12	1,3,5TEbenzene	162.27	0.8791	216.0	0.0000	0.9447
1218.92	Aromatics	12	C12 Aromatics ?	162.27	0.8600	219.6	0.0000	0.9447
1228.08	Aromatics	12	1,2,4TEBenzene	162.27	0.8791	217.7	0.0000	0.9447
1237.98	Aromatics	12	1M4n-Pebenzene+Unidentif	162.27	0.8600	224.0	0.0000	0.9447
1250.10	Aromatics	12	n-Hexbenzene	162.27	0.8617	226.1	0.0000	0.9447
1277.95	Aromatics	11	2Mnaphthalene	142.20	0.9904	241.1	0.0000	0.9031
1289.48	Olefins	13	1-Tridecene	182.35	0.7653	232.8	0.0000	0.9799
1293.43	Aromatics	11	1Mnaphthalene	142.20	1.0203	244.7	0.0000	0.9031
1300.00	Paraffins	13	n-C13	184.37	0.7564	235.4	0.0000	0.9907
1354.87	Aromatics	13	n-Hepbenzene	176.30	0.8567	245.5	0.0000	0.9474
1389.67	Olefins	14	1-Tetradecene	196.38	0.7713	251.1	0.0000	0.9799
1400.00	Paraffins	14	n-C14	198.40	0.7628	253.7	0.0000	0.9899
1459.50	Aromatics	14	n-Octbenzene	190.33	0.8563	263.0	0.0000	0.9497
1489.00	Olefins	15	1-Pentadecene	210.40	0.7764	268.4	0.0000	0.9799
1500.00	Paraffins	15	n-C15	212.42	0.7685	268.2	0.0000	0.9893
1564.00	Aromatics	15	n-Nonylbenzene	204.35	0.8584	280.1	0.0000	0.9517
1588.69	Olefins	16	1-Hexadecene	224.43	0.7811	284.9	0.0000	0.9799
1600.00	Paraffins	16	n-C16	226.44	0.7710	286.8	0.0000	0.9887

El contenido de azufre en la gasolina se obtuvo por medio del detector PFPD ya que este es más sensible para compuestos de azufre, este nos genera el siguiente reporte:

Reporte PFPD

Title :

Run File : c:\star\data\imp\hds gasolina\expf-g\gna estabilizada\3001.run

Method File : C:\Star\PIANOGAS.mth

Sample ID : gna estabilizadaL3

Injection Date: 11/10/10 8:09 AM Calculation Date: 11/10/10 10:19 AM

Operator : RCG Detector Type: 3800 (10 Volts)

Workstation: Bus Address : 44

Instrument : Varian Star #1 Sample Rate : 10.00 Hz

Channel : Rear = PFPD Run Time : 129.867 min

** Star Chromatography Workstation Version 5.31 ** 00449-2020-4c1-0181 **

Run Mode : Analysis

Peak Measurement: Peak Area

Calculation Type: Percent

Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1		14.171	0.769	0.000	1309	BB	0.8	
2	H2S?		1.080					M
3		0.8464	1.981	0.000	782	BB	0.0	
4		20.248	2.162	0.000	1871	BB	0.0	
5		0.6359	5.155	0.000	588	BV	0.7	
6		82.144	5.215	0.000	7590	VB	1.2	
7	CS2	107.421	5.960	-0.110	9925	BB	1.3	
8		24.706	6.258	0.000	2283	BB	1.5	
9		61.880	6.357	0.000	5717	BV	0.5	
10		72.951	6.375	0.000	6740	VB	1.1	
11		21.204	7.422	0.000	1959	BB	0.0	
12		61.223	8.115	0.000	5657	BB	2.5	
13		162.003	9.369	0.000	14968	BB	2.5	
14	tiofeno		12.571					M
15		31.337	17.006	0.000	2895	BB	0.0	
16		0.8107	21.441	0.000	749	BB	0.8	
17		0.8407	32.517	0.000	777	BB	0.7	
18		0.8550	32.870	0.000	790	BB	0.0	
19		0.7315	36.293	0.000	676	BB	0.7	
20		0.7395	36.896	0.000	683	BB	1.0	
21		0.5703	40.206	0.000	527	BB	0.0	
22		0.7992	42.718	0.000	738	BV	0.9	
23		0.7270	46.117	0.000	672	BP	0.6	

24		10.514	50.957	0.000	971	BB	0.9	
25		0.5998	54.752	0.000	554	BB	1.1	
26		0.7631	57.304	0.000	705	BB	0.0	
27		0.6295	58.077	0.000	582	BB	0.0	
28		10.123	58.552	0.000	935	BB	0.0	
29		11.561	60.342	0.000	1068	BB	0.7	
30	C1-DBT		63.840					M
31		21.046	66.049	0.000	1945	BV	1.0	
32		0.6984	66.116	0.000	645	VB	4.8	
33		0.7176	66.424	0.000	663	BB	0.0	
34		11.186	67.759	0.000	1034	BB	0.9	
35	C2-DBT	0.7659	68.006	-0.404	708	BB	0.7	
36	C2-DBT		68.930					M
37	C2-DBT		69.956					M
38	C2-DBT		71.060					M
39	C3-DBT	0.7133	73.330	0.200	659	BB	0.8	
40	C3-DBT	0.9374	74.007	-0.421	866	BB	0.9	
41	C3-DBT		75.960					M
42	C3-DBT	10.664	76.370	-0.180	985	BB	0.0	
43	C3-DBT	15.371	78.564	1.564	1420	BP	0.7	
44		0.5644	78.662	0.000	521	PB	0.0	
45		0.8463	80.754	0.000	782	BB	0.8	
46		0.6922	85.277	0.000	640	BB	0.8	
47		0.7192	85.402	0.000	665	BB	0.0	
48		0.5776	86.858	0.000	534	BB	0.6	
49		10.653	87.434	0.000	984	BB	0.0	
50		0.6507	94.366	0.000	601	BB	0.8	
51		0.8019	103.843	0.000	741	BB	0.6	
52		13.607	111.113	0.000	1257	BB	0.8	
53		14.617	120.230	0.000	1351	BB	0.0	
54		15.916	125.873	0.000	1471	BB	0.0	
55		0.6515	126.142	0.000	602	BB	0.0	
56		0.6605	129.023	0.000	610	BB	1.1	
	Totals:	1.000.001		0.649	92395			

Status Codes:

M - Missing peak

Total Unidentified Counts : 77832 counts

Detected Peaks: 61 Rejected Peaks: 12 Identified Peaks: 13

Multiplier: 1 Divisor: 1 Unidentified Peak Factor: 0

Baseline Offset: -213 microVolts

Noise (used): 477 microVolts - monitored before this run

Vial: 5 Injection Number: 2 Volume: 0.4 uL

Para un análisis más completo de las muestras se utilizaron dos detectores, el detector (FID) que es sensible a los compuestos que contienen Carbono, se utiliza para contabilizar el número de átomos de carbono de los compuestos contenidos en la gasolina, para que el programa DHA proporcione de una manera más eficaz el reporte de los distintos compuestos de carbono, hablando del análisis PIANO, y un cálculo del RON más exacto. El detector (PFPD) se utiliza para tener un análisis más detallado de los compuestos de azufre, debido a que este es de alta sensibilidad a estos compuestos, en el reporte de este detector, se muestran compuestos que contienen azufre algunos de estos compuestos son mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos, un cromatograma (figura 13) es una forma más evidente para el análisis de los compuestos de azufre que contiene la gasolina.

Dado nuestro compromiso con el país se decidió trabajar con mezcla real buscando una muy posible aplicación. Por lo tanto, se trabajó con una nafta estabilizada proveniente de la destilación primaria de refinería de Tula, Hidalgo. Lo primero fue caracterizar esta nafta con los datos que se tienen de la refinería:

Tabla 7 Propiedades de la gasolina reportadas por “PEMEX Refinación” donde: TIE=Temperatura Inicial de Ebullición; TFE=Temperatura Final de Ebullición.

Presión de Vapor Psi	6,4
Peso Específico 20-40°C	0,72
Destilación TIE °C	41,38
Destilación TFE °C	185,86
Azufre total ppm	533

Lo que se pudo observar, es que el contenido de azufre era bajo; pero el presente trabajo está orientado a estudiar ampliamente la HDS. Entonces, se decidió adicionar con 1000 ppm de tiofeno; porque el tiofeno es un componente siempre presente en este tipo de corte. Se analizó la gasolina con el cromatógrafo y se obtuvieron los siguientes análisis:

Tabla 8 Propiedades de gasolina obtenidos en el Laboratorio UNICAT.

RON (Numero de Octano de Investigación)	71,34
Presión de Vapor(PSI)	6,69
Aromaticos %Vol	5,43
C14+ %Vol	0,02
Iso-Parafinas %Vol	25,18
Naftenos %Vol	13,61
Olefinas %Vol	5,02
Parafinas %Vol	33,88

En la figura 13a se presenta el resultado del análisis con el detector PFPD, la nafta contaminada con tiofeno que fue la que se estudió en el presente trabajo. En la nafta existen varios compuestos azufrados, diferentes del tiofeno, con azufre. También se muestra en el figura 13b una ampliación, a fin de mostrar los compuestos presentes de azufre. El de mayor concentración es el tiofeno. Es posible, aunque muy difícil, seguir el comportamiento de cada compuesto de azufre.

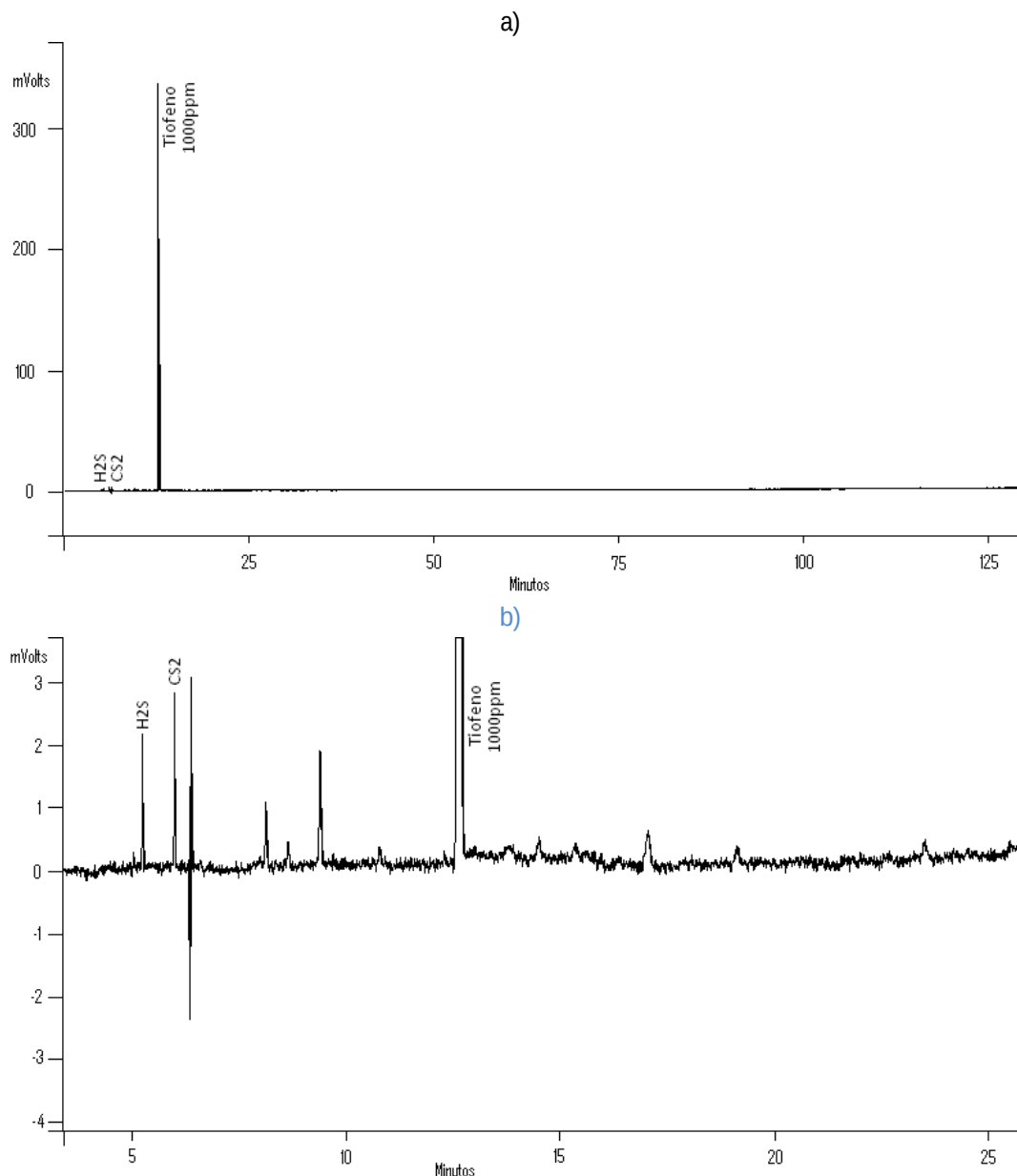


Figura 13 (a) Cromatograma completo de compuestos de azufre. (b) Acercamiento de un cromatograma de compuestos de azufre (observar escala).

En la presente tesis se va a realizar un estudio de la reacción de HDS, principalmente; pero no se debe descuidar los efectos del procesamiento sobre la nafta. De entrada el proceso es muy complejo. Para facilitar el análisis, se presenta a continuación el panorama general de lo que ocurre al procesar la nafta.

Todos estos análisis se realizaron para cada corrida de manera individual y se compararon contra la alimentación. De esta manera se pueden hacer comparaciones generales:

Eliminación de compuestos azufrados.

En la figura 14 se comparan los análisis de compuestos de azufre para tres muestras distintas, y con fines de comparación se mantiene la misma escala. En la parte superior se presenta la nafta de alimentación. Destaca un pico intenso que corresponde a las 1000 ppm de tiofeno; pero obsérvese que no es el único compuesto.

En medio y en la parte inferior se presenta una nafta procesada y los análisis a tiempos de reacción distintos (2.5 y 5h respectivamente). Con el procesamiento, uno de los cambios principales es la gran disminución del tiofeno y la aparición de otro pico; este se identifica como el H_2S . Producto principal de la misma reacción de HDS. Recuérdese que se presentan análisis del líquido. La mayoría del sulfhídrico está en el gas. Dado que se trabajó a presión de 500 psi; no fue posible el análisis del gas. Pero con la toma de muestras se detectaba el olor característico a huevo podrido del H_2S .

A pesar de que es la misma reacción a las mismas condiciones; se observan distintos contenidos de azufre, por esto, para un mejor análisis estadístico se utilizó un valor promedio de las tres muestras tomadas de la reacción de los diferentes tiempos (2.5, 5 y 7.5h).

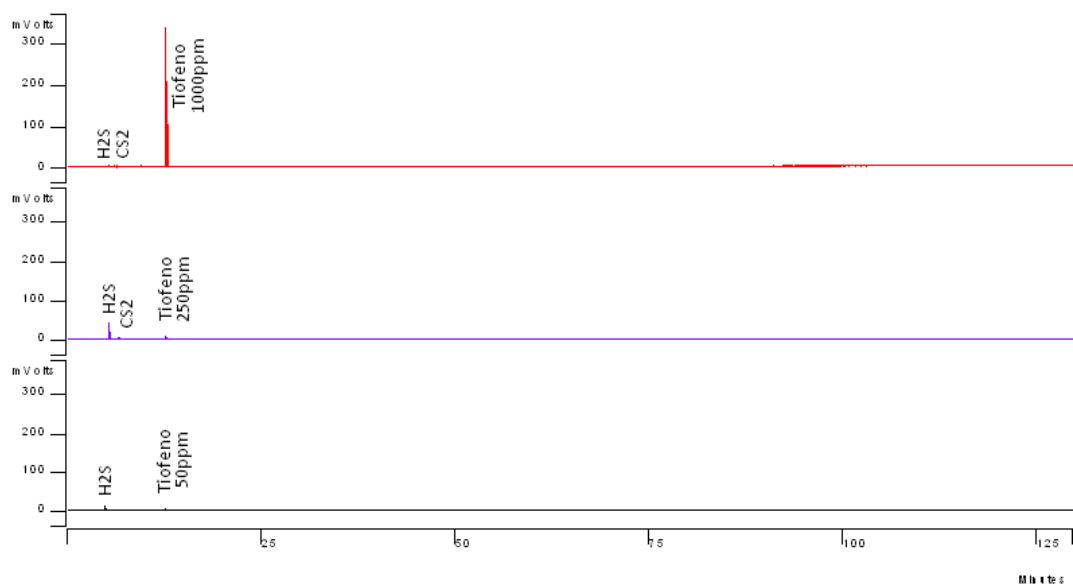


Figura 14 Comparación de cromatogramas de tres muestras distintas (gasolina de alimentación, gasolina hidrodesulfurada con un nivel de eliminación de azufre medio (azufre remanente 250 ppm) y gasolina hidrodesulfurada con eliminación de azufre alta, azufre remanente en 50 ppm).

Análisis del comportamiento de compuestos de carbón

Como ya se explicó en la introducción, la gasolina debe cumplir con ciertas restricciones en cuanto al contenido de azufre y número de octano RON el cual se ve afectado durante el proceso de HDS; para observar estos cambios también tenemos la comparación en los cromatogramas del contenido de compuestos de carbono (figura 15). Aquí se observa que el cromatograma es bastante complejo. Se llegaron a determinar-identificar más de 300. En general, la distribución es similar. Es posible seguir cada uno de los componentes individualmente; pero dado el gran número de los mismos, esto sería muy complicado. La identificación de los compuestos hizo necesaria la utilización del programa DHA (detailed Hydrocarbon Analysis). Pero aun así el análisis individual por reacción es muy complicado. Como alternativa nos apoyaremos en el análisis PIANO de las muestras tomadas y el número de octano RON para así tener un análisis menos complicado.

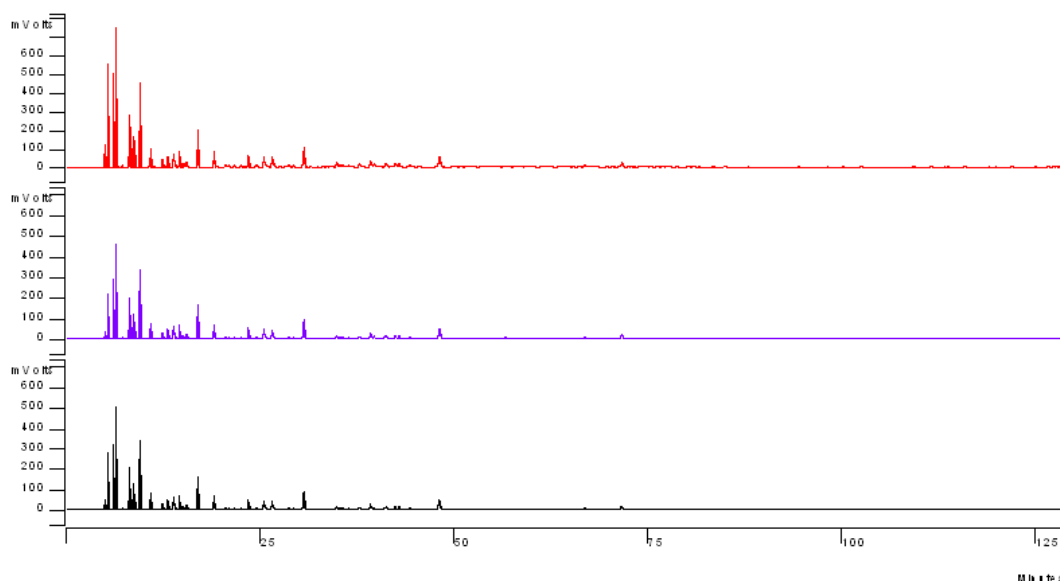


Figura 15 Comparación de cromatogramas de contenido de compuestos de carbono gasolina de alimentación (cromatograma color rojo), gasolina hidrodesulfurada con una eliminación de azufre media (cromatograma color morado) y gasolina hidrodesulfurada con eliminación de azufre alta (cromatograma color negro).

El RON (Research Octane Number) se obtiene con el siguiente procedimiento: Como ya se mencionó el método que se utilizará para calcular el RON en este trabajo es el método Durand el cual consiste en dividir un cromatograma en 31 grupos de compuestos en función de su índice de retención y asignar a cada uno un valor de RON de mezcla. Luego, de acuerdo al porcentaje másico reportado para cada grupo, se estima el RON mediante:

$$RON = \sum_{i=1}^n w_i RON_i$$

Siendo w_i la fracción másica del grupo i obtenida de un análisis cromatográfico y RON_i el RON de mezcla del grupo i definido en el método para cada grupo.

El programa DHA utiliza las siguientes constantes para cada corte de componentes en el cálculo del número de octano RON:

Tabla 9 Coeficientes para los distintos cortes del cromatograma en el cálculo del RON; donde: IR= índice de retención²³.

IR mínimo	IR máximo	Coeficiente	IR mínimo	IR máximo	Coeficiente
0	399,99	1,039	700,01	748,63	0,623
400	400	0,881	748,64	748,64	1,139
400,01	486,16	1,443	748,65	763,39	1,151
486,16	486,16	0,84	763,4	770,99	0,817
486,17	499,99	1,982	771	799,99	1,097
500	500	0,679	800	800	0,105
500,01	558,34	0,952	800	837,27	0,961
558,35	575,59	0,866	837,28	837,28	1,226
575,6	599,99	0,959	837,29	845,68	0,454
600	600	0,209	845,69	846,79	1,02
600	640,27	0,949	846,8	868,87	0,733
640,28	640,28	1,052	868,88	868,88	1,236
640,29	659,75	1,136	868,89	900	0,35
659,76	669,55	0,8	900,01	999,99	1,12
669,56	699,99	0,978	1000	2000	0,856
700	700	-0,478			

Volviendo a nuestro ejemplo, podemos resumir las propiedades de la nafta de alimentación (antes de agregar el tiofeno) y el promedio para una corrida de los diferentes tiempos de los diferentes reportes. Para obtener la tabla 10.

Para el azufre, se contabiliza la contribución de cada compuesto; excluyendo el H_2S y se reporta la suma de azufre para tener el azufre total.

Tabla 10 Comparación para dos corridas de las diferentes propiedades y contenido de la gasolina inicialmente y después de la HDS reportadas en el análisis del laboratorio.

Gasolina	Inicial	HDS
RON (Numero de Octano de Investigación)	71,34	70,03
Presión de Vapor(PSI)	6,69	5,61
Aromaticos %Vol	5,43	5,70
C14+ %Vol	0,02	0,37
Iso-Parafinas %Vol	25,18	26,70
Naftenos %Vol	13,61	13,35
Olefinas %Vol	5,02	4,20
Parafinas %Vol	33,88	33,70
Azufre ppm	751,84	134,76

Con el proceso de HDS se observa la disminución, esperada del RON. Así como el contenido de azufre en la gasolina. Este tipo de análisis, se realiza para cada muestra dos veces y para tres tiempos de cada condición de operación. Lo que se busca en el proceso es reducir el contenido de azufre para cumplir con las especificaciones descritas en las normas ambientales antes mencionadas, pero, simultáneamente, minimizar la reducción en el número de octano. **La contribución de este trabajo es estudiar el efecto de las condiciones de operación para cumplir con el doble objetivo.** Para ello se utilizará un catalizador comercial. El estudio se realizará buscando las condiciones en las que se tenga una máxima reducción en el contenido de azufre y que el número de octano se vea afectado al mínimo.

Para el catalizador comercial, en la figura 16 se aprecia la disminución en el contenido de azufre durante la reacción desde un contenido inicial que es la gasolina antes de la HDS seguida de 3 tomas a diferentes tiempos (2.5, 5 y 7.5 h) en que se lleva a cabo la HDS de las gasolina. De igual manera se sigue el cambio en el RON de la gasolina, este se muestra en la figura 17, en la cual observamos una disminución en el RON.

Comportamiento por corrida.

Conviene aclarar que para el catalizador fresco primero se realizó una corrida de 8 horas; para descontar la posible desactivación. Después de esto se observan los comportamientos que se presentan en las figuras 16 y 17 para el azufre y el número de octano.

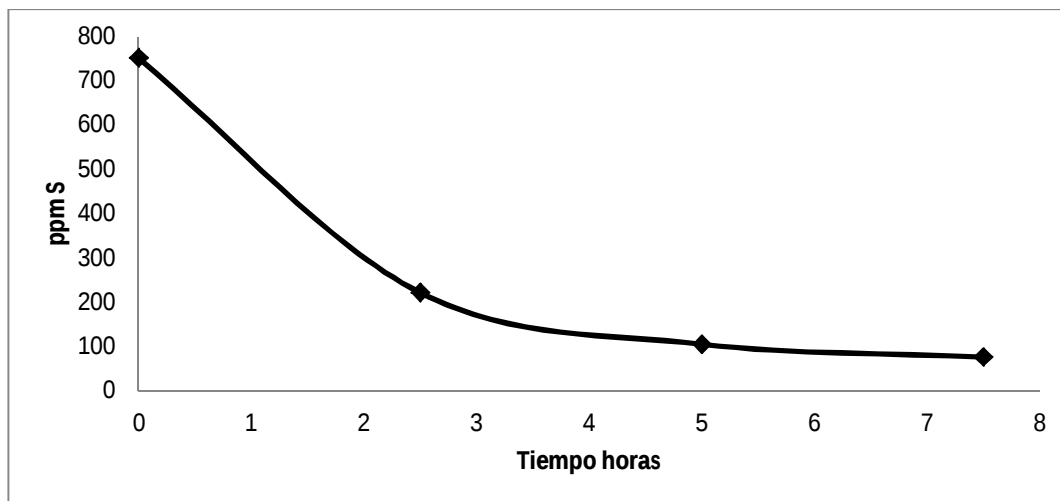


Figura 16 Contenido de azufre durante la reacción a 520psi, 310°C y LHSV de 6.7

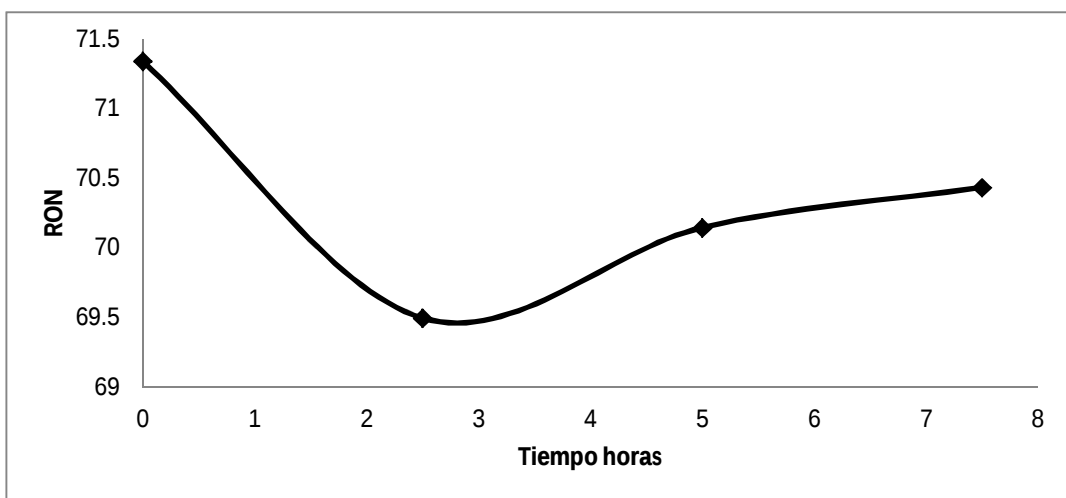


Figura 17 Variación del número de octano RON durante la reacción a 520psi, 310°C y LHSV de 6.7

Haciendo la comparación en las figuras 16 y 17, notamos que el contenido de azufre disminuye considerablemente mientras que el RON también disminuye de una manera menos pronunciada. Es obvio que la disminución en el contenido de azufre es debida a las reacciones de hidrodesulfuración que se llevan a cabo durante el proceso, durante esta reacción en los compuestos de azufre los enlaces C-S (carbono-azufre) se rompen lo que lleva a la formación de ácido sulfhídrico. Pero la descripción de lo que ocurre con los otros tipos de moléculas no es tan simple.

En realidad, los catalizadores de HDS presentan actividad en tres reacciones distintas: La hidrodesulfuración (HDS), la hidrogenación (HYD) y el rompimiento de fuerza media (mild hydrocracking HYC). El balance de estos tres tipos de sitios influye sobre las reacciones de rompimiento globales que pueden seguir tres rutas. Como ejemplo se presenta el esquema de reacción del tiofeno (figura 18), el mecanismo sigue dos rutas HYD parte superior y HDS parte inferior.

En la ruta de la parte superior el anillo del tiofeno se hidrogena, haciendo que se reste aromaticidad al compuesto y como consiguiente facilitar la ruptura del enlace carbono-azufre (C-S).

Para la ruta de la parte inferior tenemos la ruptura del enlace C-S siendo esta la HDS dándonos como productos butanos, butenos y ácido sulfhídrico (H₂S).

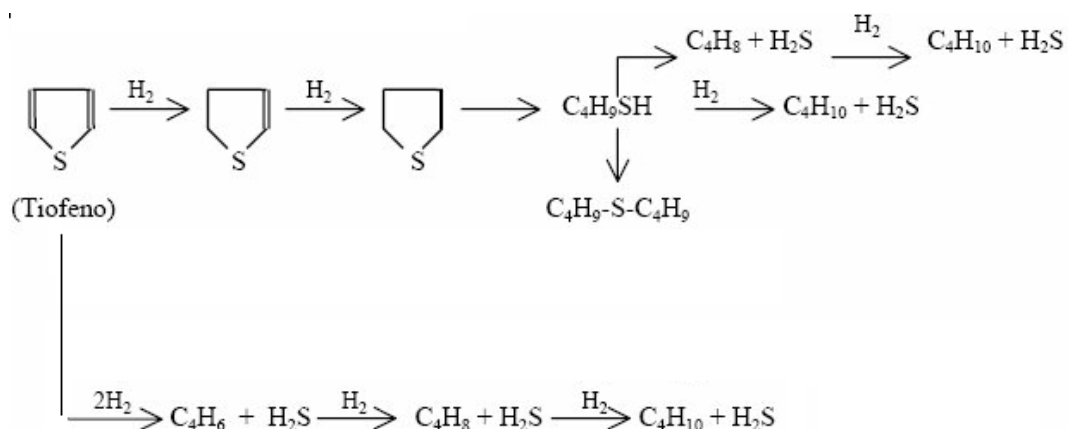


Figura 18 Diferentes rutas del mecanismo de reacción en la hidrodesulfuración de tiofeno²⁴.

Regresando a nuestra situación y para el caso del procesamiento de naftas, la situación se torna bastante más compleja. Para el análisis proponemos la agrupación de los diferentes compuestos en grupos (lumps) con características reactivas similares. Los grupos elegidos son: a) Aromáticos, b) iso-Parafinas, c) Naftenos, d) Olefinas y e) Parafinas. Del análisis por grupos de compuestos (lumps) se puede explicar la disminución en el RON. Esta se debe a que el contenido tanto de olefinas como naftenos disminuyen (ver figura 19, los reportes no se muestran), ambos son del tipo de compuestos que aportan un alto número de octano y por lo tanto su desaparición causa un descenso en el RON. Se puede deducir que esta disminución se da por la saturación de olefinas produciendo parafinas. Además, en el caso de los naftenos se presentaría una apertura del anillo, pasando de naftenos a sus homólogos no cíclicos. Sin embargo, se puede notar que el análisis no es tan simple; simultáneamente, los compuestos aromáticos presentan un aumento. Esto puede ser causado por: a) la HDS que se da con los distintos compuestos de azufre que se encuentran en la gasolina; la parte aromática de los compuestos permanecería intacta. b) Otra posibilidad es que determinados compuestos nafténicos se deshidrogenen y entonces las moléculas pasan a formar parte de los aromáticos.

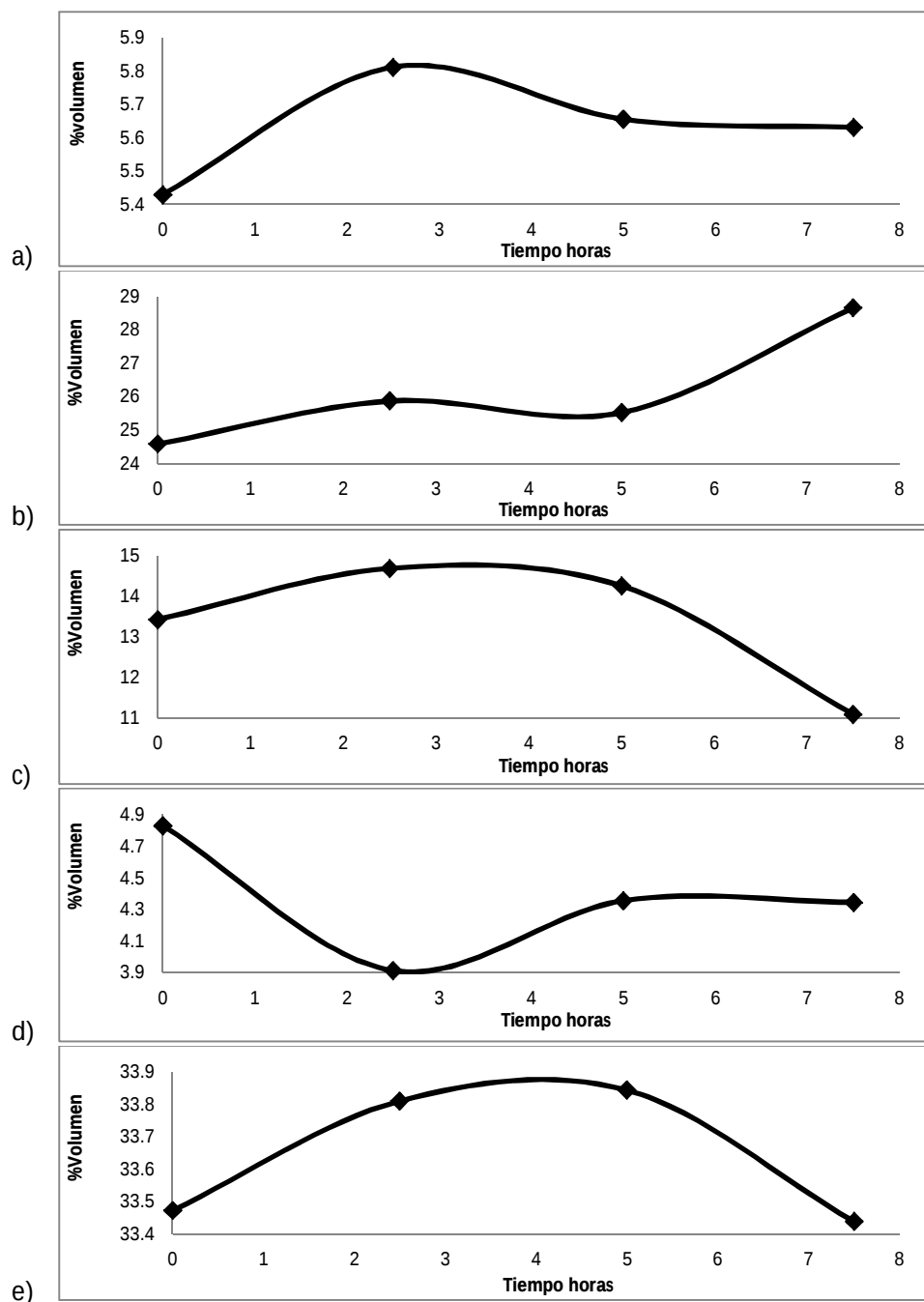


Figura 19 Contenido %Volumen de a) Aromáticos, b) iso-Parafinas, c) Naftenos, d) Olefinas y e) Parafinas durante la reacción a 520psi, 310°C y LHSV de 6.7h⁻¹

La base de este trabajo es que la combinación de las variables de operación (P, T y LHSV) afecta de manera diversa la actividad de las tres reacciones y por lo tanto existe la posibilidad de que exista una combinación (o quizá una zona de operación) de las tres variables donde se favorezca el proceso de reacción de HDS y al mismo tiempo se consiga obtener la gasolina con una mínima variación en el RON.

Como un ejemplo de lo anterior, se presenta la figura 20a. en la cual se tienen reacciones distintas en las cuales se mantiene constante un LHSV($=3 \text{ hr}^{-1}$) y $T(=300 \text{ }^{\circ}\text{C})$ notamos que con un aumento de la presión se tiene un efecto favorable en el contenido remanente de azufre.

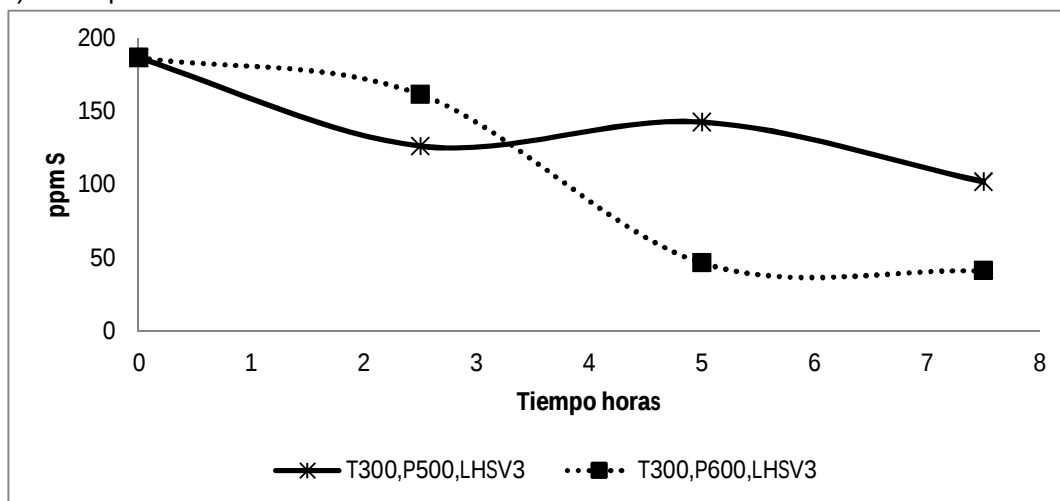
Aunque por el momento, solo nos referimos al azufre remanente en la corriente. Se muestra la complejidad de la respuesta. Debemos recordar que debemos seguir dos respuestas de manera simultánea (azufre remanente y número de octano). Seguramente una mayor presión aumenta también la hidrogenación de las olefinas.

La figura 20b presenta el efecto de la temperatura en la HDS; si mantenemos el LHSV (6 hr^{-1}) y la presión de operación (500 Psias). Se nota que con el incremento de la temperatura, la cantidad remanente promedio de azufre es menor. Simplemente porque se incrementan los coeficientes cinéticos de HDS con la temperatura.

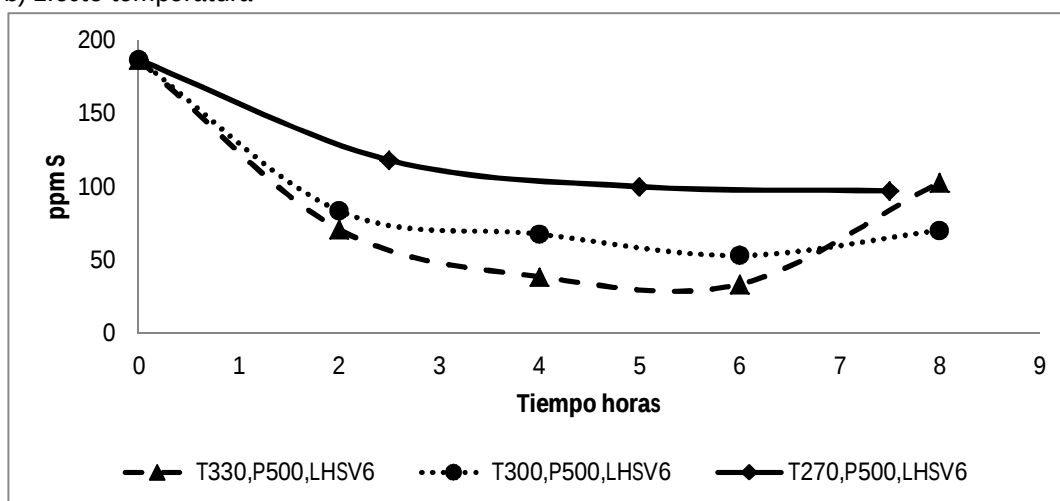
Las figuras confirman que la respuesta es una función de las variables de operación, notamos que los análisis del tipo: “mantener fija una variable para observar las otras”, no es suficiente para conocer qué valores de las tres propiedades cumplen con nuestros requisitos. Necesitamos conocer conjuntamente el comportamiento de nuestras variables, para así encontrar las mejores condiciones de reacción, refiriéndose con “mejores” a la disminución máxima en el contenido de azufre (menores a 30 ppm o si es posible la eliminación total) y mantener al máximo el RON (que el valor del RON no disminuya con respecto de su valor inicial).

En la figura 20c se tienen tres reacciones tomadas manteniendo $T(= 300 \text{ }^{\circ}\text{C})$ y el LHSV($=9 \text{ hr}^{-1}$) constantes. Entonces se observa el efecto de la presión en el contenido remanente de azufre. En esta figura se observa que no es posible decidir entre la presión de 400 o 500 psias como mejor opción y los valores promedio, se encuentran muy cercanos. Sin embargo, el menor contenido de azufre corresponde a la presión mayor.

a) Efecto presión



b) Efecto temperatura



c) Efecto presión

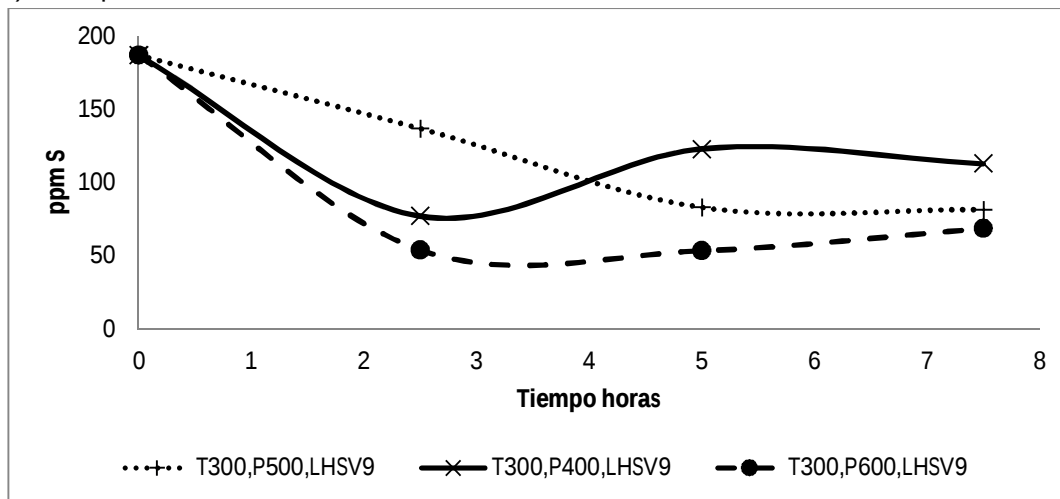


Figura 20 Efecto de las variables de operación (presión y temperatura) en el contenido de azufre con LHSV constante. a) LHSV 3h^{-1} ; b) LHSV 6h^{-1} ; c) LHSV 9h^{-1} .

En la figura 21 se presenta un análisis similar para el número de octano de investigación (RON). Para la figura 21 se mantienen constantes el LHSV=9 h⁻¹, y la temperatura de 300°C (como referencia se presenta una temperatura de 270 °C) y se estudia el efecto de la presión. La mejor opción estaría entre una presión de 400psi y 300 °C y la corrida de 270°C y 500psi.

El análisis se complica más aún porque las condiciones donde se presenta el mínimo de azufre no corresponden con aquellas donde se presenta el máximo en el RON. Por lo tanto, para encontrar las condiciones de operación adecuadas se debe realizar un análisis estadístico bastante más riguroso.

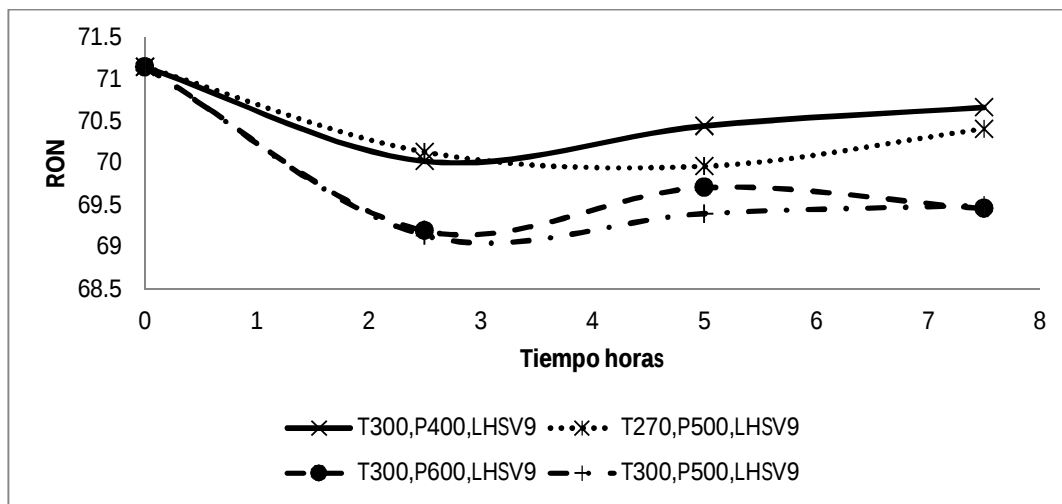


Figura 21 Variación en el RON de diferentes reacciones con LHSV 9h⁻¹; temperatura de 300°C y como referencia una temperatura de 270°C.

Análisis estadístico utilizado.

Superficies de respuesta.

En el capítulo pasado se llegó a la conclusión de que es necesario apoyarse en la estadística para obtener cuáles serían las mejores condiciones de operación (Temperatura, Presión y LHSV) para lograr un mínimo en el contenido de azufre sin afectar en gran medida el número de octano. Entonces tenemos el contenido de azufre y RON que son nuestras variables de interés o en la nomenclatura estadística las respuestas que debemos seguir. Estas son influenciadas por temperatura, presión y LHSV que son entonces las variables (independientes). Entonces el problema estadístico es que se trata de encontrar los mejores valores para las variables independientes que maximizan en el caso del RON y minimizan el contenido de azufre (o al menos reduzcan el contenido de azufre a menos de 30 ppm).

La respuesta a esta problemática es la Metodología de Superficies de Respuesta (MSR), esta es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para modelar y analizar problemas en los cuales una respuesta de interés es influenciada por varias variables, y el objetivo es optimizar esta respuesta²⁵. Se trata de encontrar los valores óptimos para las variables independientes que maximizan, minimizan o cumplen ciertas restricciones en la variable de respuesta. La representación matemática de los modelos MSR puede ser de diversas maneras:

Modelo de primer orden (lineal) sin interacciones o productos cruzados.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + e$$

Modelo lineal de primer orden con interacciones

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + e$$

Y el modelo cuadrático o de segundo orden

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + e$$

Donde e representa el ruido o error observado en la respuesta y .

En la MRS se supone que la variable respuesta y está en función de los niveles de los factores cuantitativos representados por las variables $x_1, x_2, \dots, x_k$. Los modelos polinomiales se utilizan como una aproximación a la función de respuesta real, y generalmente son buenas aproximaciones cuando se trabaja en pequeñas zonas de los factores cuantitativos.

Cuando se trabaja con dos factores y se utiliza el modelo lineal ajustado de primer orden:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2$$

La superficie de respuesta y sus curvas de nivel, que son líneas con valores iguales de respuesta, se podrían representar con las gráficas de la figura 22.

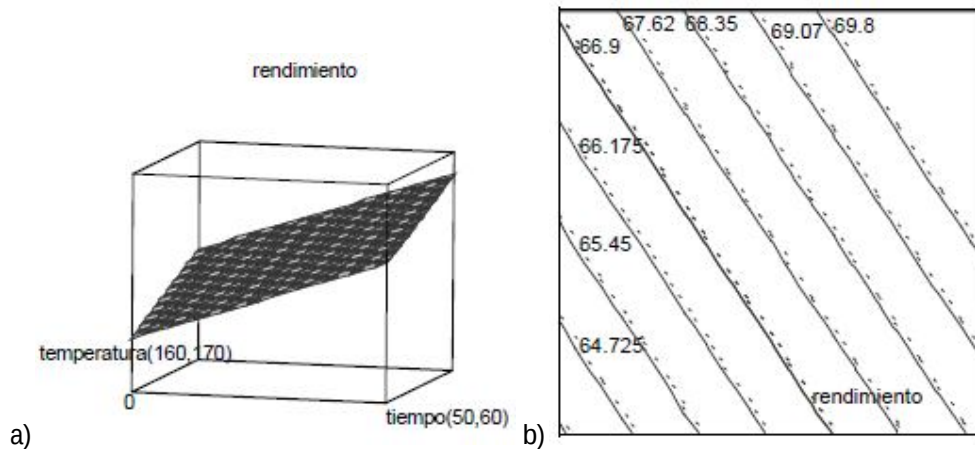


Figura 22 Representación gráfica de un modelo lineal a) superficie de respuesta y b) curvas de nivel donde los factores son temperatura y tiempo y la respuesta es el rendimiento²⁶.

Si el modelo anterior lo convertimos en un modelo de segundo orden, el modelo ajustado sería:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2$$

Y podría ser representado por las gráficas de la figura 23

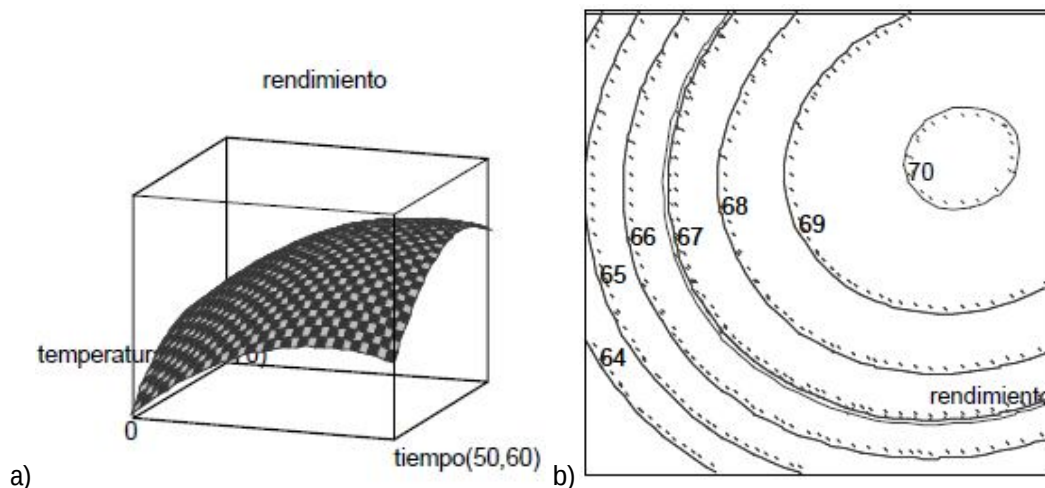


Figura 23 Representación gráfica de un modelo de segundo orden a) superficie de respuesta y b) curvas de nivel donde los factores son temperatura y tiempo y la respuesta es el rendimiento²⁵.

En la fase inicial del estudio de una superficie de respuesta se trata de identificar la región de respuesta óptima y para ello se utilizan experimentos factoriales completos 2^k o fraccionarios 2^{k-p} , con el fin de estimar las respuestas medias para un modelo lineal o de primer orden. Ya identificada la región de respuesta óptima, los diseños factoriales completos o fraccionarios a dos niveles no son suficientes, pues se requieren al menos tres niveles para cada factor y el diseño debe de tener $1 + 2k + k(k-1)/2$ puntos distintos para estimar los parámetros de un modelo de regresión cuadrática. Sin embargo, utilizar factoriales 3^k requiere un número de combinaciones de tratamientos poco práctico, pues si se tienen $k = 2$ factores se necesitarían 9 combinaciones de tratamientos y agregar un factor más, esto es, tener un diseño factorial 3^3 requiere 27 combinaciones de tratamientos. Este último es nuestro caso; notamos que el diseño es demasiado extenso.

Diseño Box-Behnken

Existen varias clases de diseños desarrollados para la lograr la aproximación a una superficie de segundo orden, que no requieren tantas combinaciones de tratamientos como los diseños factoriales 3^3 y donde cada uno de ellos posee ciertas características y propiedades. Entre estos se encuentra el diseño Box-Behnken. Y es el enfoque que utilizaremos en este trabajo.

El diseño Box-Behnken consiste de un conjunto de corridas donde cada par de factores es variado entre sus niveles bajo y alto, mientras los demás factores experimentales se fijan en el nivel medio. Por ejemplo, un diseño Box-Behnken con 3 factores (con puntos al centro omitidos) se muestra abajo:

Tabla 11 Diseño Box-Behnken con 3 factores (con puntos al centro omitidos).

Corrida	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1

Cada conjunto de 4 corridas consecutivas es un diseño experimental con 2 niveles implicando seleccionar un par de factores. Además, de 3-5 puntos al centro en (0,0,0) pueden agregarse al diseño. El diseño es comparable en tamaño al central compuesto y considerablemente más pequeño que un diseño factorial a tres niveles.

Para desarrollar nuestro diseño de experimentos estadístico utilizamos el programa Stathgraphics Centurion XV, este nos ayuda en el cálculo del diseño Box-Behnken y así realizar un análisis de cada variable del proceso, también ayuda a determinar la combinación de los factores experimentales que simultáneamente optimiza varias respuestas. Los hace maximizando o minimizando (según sea el caso) introduciendo la función de “deseabilidad”.

De aquí creamos la siguiente tabla para la secuencia de experimentos que cumplimos:

Tabla 12 Condiciones de operación de las distintas reacciones a realizar.

Temperatura	Presión	LHSV
°C	Psi	h ⁻¹
300	500	6
270	400	6
300	400	9
270	600	6
330	400	6
300	500	6
330	500	3
300	600	3
330	600	6
300	500	6
270	500	3
270	500	9
300	400	3
300	600	9
330	500	9

Función deseabilidad (d)

Esta función contiene ciertas características establecidas por el usuario, que en nuestro caso tiene que maximizar en el caso del RON y minimizar para el contenido de azufre. Una de las ventajas de la función es que se refiere a valores el intervalo de 0-1 siendo que las combinaciones de los factores que tengan valores cercanos a cero no cumplan con las características establecidas y viceversa con los valores cercanos a 1.

La función de deseabilidad expresa la deseabilidad un valor respuesta igual a y sobre una escala de 0 a 1. Esta función toma algunas de las tres formas, dependiendo hasta donde la respuesta debe ser maximizada, minimizada o alcanzar un valor objetivo. En nuestro caso se trabajó una minimización en el contenido de azufre y una maximización en el número de octano.

Minimización (contenido de azufre (ppm))

Para este caso la función deseabilidad (d)²⁷ está definida así:

$$d = \begin{cases} 1 & \bar{y} < \text{bajo} \\ \left(\frac{\bar{y} - \text{alto}}{\text{bajo} - \text{alto}} \right), & \text{bajo} \leq \bar{y} \leq \text{alto} \\ 0 & \bar{y} > \text{alto} \end{cases}$$

En nuestro caso se eligió que la deseabilidad sea =1 si se alcanzan 30 ppm

Maximización (número de octano).

Para esta situación la función deseabilidad (d) se define como:

$$d = \begin{cases} 0 & \bar{y} < \text{bajo} \\ \left(\frac{\bar{y} - \text{bajo}}{\text{alto} - \text{bajo}} \right), & \text{bajo} \leq \bar{y} \leq \text{alto} \\ 1 & \bar{y} > \text{alto} \end{cases}$$

En nuestro caso se eligió que el descenso en el número de octano ΔRON fuera menor que: 4

La función deseabilidad y las distintas combinaciones de los factores se muestran en una serie de gráficas en tres dimensiones, las cuales se pueden manipular para mantener fijo algún factor experimental, conociendo el comportamiento de los demás factores y la influencia en la función “deseabilidad” y así identificar de una manera más eficaz cada factor de operación.

Entonces con el programa procesaremos nuestros datos experimentales obteniendo una serie de ajustes, obteniendo una superficie de respuesta para cada variable dependiente (contenido de azufre y RON) lo que nos permitiría manipular las variables independientes de la reacción para obtener distintos gráficos y así tener un mejor análisis de cada una de las variables que afectan la reacción de HDS.

A continuación se presentan los distintos gráficos obtenidos al procesar los datos experimentales con el programa (En el apéndice 3 se tiene la comparación de los datos experimentales y los calculados).

Superficie de respuesta para la HDS en función del LHSV

Analizando las condiciones de operación, en la Figura 24 observamos el cambio de la función deseabilidad. Esta serie de gráficas se construyen manteniendo el LHSV constante. De manera general la definición de LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) está dado por:

$$LHSV = \frac{Q_0}{V_R}$$

Para el caso particular del hidrotratamiento se tiene que el LHSV es una medida de la cantidad de carga que se procesa por volumen de catalizador por un periodo de tiempo determinado, esto es:

$$LHSV = \frac{\text{Caudal de alimentación}}{\text{volumen de catalizador}} [=] \frac{m^3 * h^{-1}}{m^3} = h^{-1}$$

De esta manera, un mayor LHSV significa un menor tiempo de contacto y por lo tanto una menor conversión.

Analizando estas condiciones de operación, en la Figura 24, en general, para todos los casos e independientemente de cuál es el LHSV (constante) el valor de deseabilidad requerido se obtiene a temperaturas y presiones altas. Respecto a la temperatura se tiene que su aumento causa un aumento en la actividad de cualquier reacción y la HDS no escapa a esta tónica. Sin embargo, todavía falta averiguar el efecto de la presión de hidrógeno en el RON.

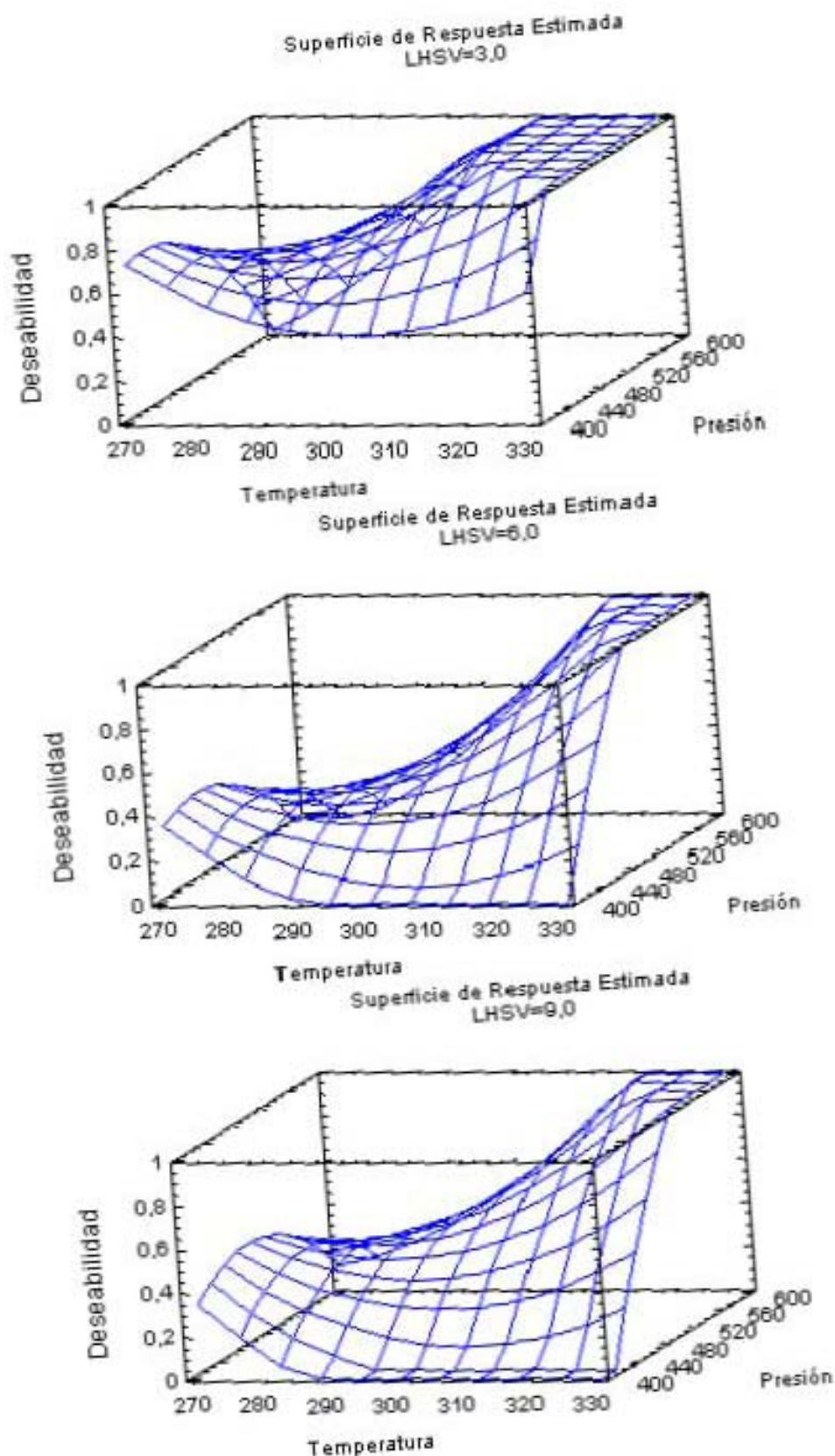


Figura 24 Comportamiento en el contenido de azufre al variar las condiciones de reacción temperatura (°C) y presión (psi) manteniendo un LHSV fijo en 3, 6 y $9h^{-1}$ respectivamente.

Superficie de respuesta para la HDS en función de la presión

En la figura 25 se presentan la función de deseabilidad respecto a la remoción de azufre (30 ppm) para los casos donde se realizan con tres presiones que se mantienen constantes.

De los datos se puede concluir que definitivamente no se debe trabajar a presiones cercanas a 400 psias, porque no se alcanzaría el nivel de azufre requerido. La posible zona para obtener un desempeño adecuado (al menos en cuanto al contenido de azufre final en la nafta) es a mayores presiones, esto se puede observar en el aumento en la zona en la cual se tiene una deseabilidad máxima dándonos una combinación mayor de LHSV y temperatura para alcanzar las 30ppm de azufre requerido en nuestro trabajo. Este efecto de la presión es directamente ligado con la relación hidrógeno/hidrocarburo esto afecta en que a mayor sea esta relación (valores de presión parcial de hidrógeno altos) el depósito de carbón en el catalizador es limitado seguido de una favorable hidrogenación de los compuestos de azufre, ocasionando a su vez una mayor conversión de los compuestos azufrados.

También en estos gráficos apreciamos el efecto del LHSV que a medida que éste decrece la remoción de azufre aumenta combinado con valores de temperatura altos.

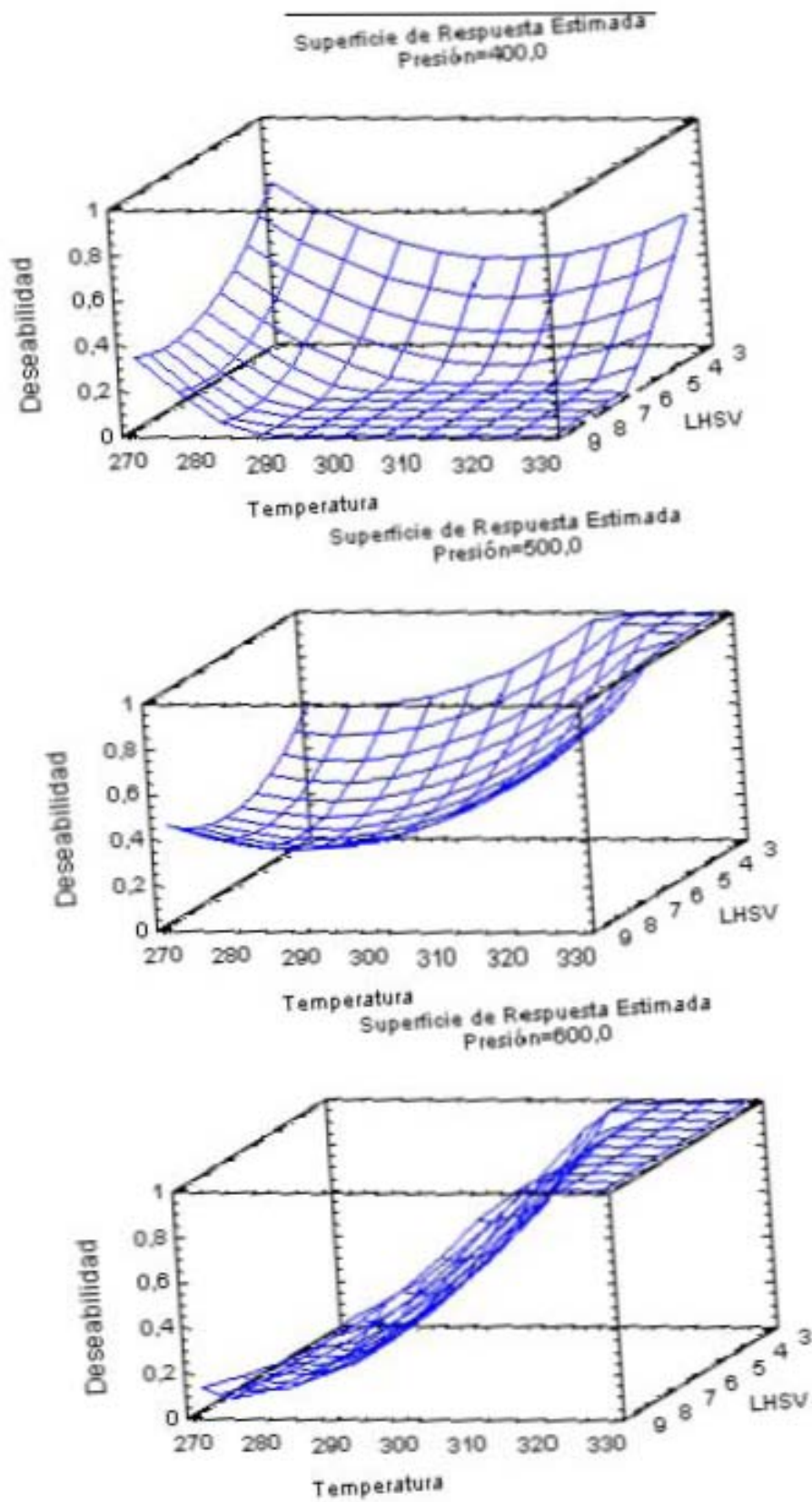


Figura 25 Comportamiento en el contenido de azufre al variar las condiciones de reacción temperatura (°C) y LHSV (h⁻¹) manteniendo la presión en 400, 500 y 600psi respectivamente.

Superficie de respuesta para la HDS en función de la temperatura

En la figura 26 se presenta el comportamiento de la función de deseabilidad, hablando del contenido de azufre, para los tres niveles de temperaturas elegidos. El mayor aumento se presenta para la temperatura de 330 °C

Entonces tenemos para la figura 26 la siguiente descripción. Para temperatura constante, se tiene que a temperatura constante de 270°C la deseabilidad aumenta manteniendo valores bajos de presión con LHSV altos.

Al aumentar la temperatura a 300°C, la deseabilidad es mayor para presiones altas y valores de LHSV altos, sin embargo en ninguno de estos casos se alcanzan valores de deseabilidad cercanos a 1,

Se alcanza deseabilidad de 1 al aumentar la temperatura a 330°C teniendo un rango de combinaciones bastante amplio, desde valores de presión medios hasta altos sin importar el valor de LHSV que se fije.

De los datos que se analizaron se observa que cuanto mayor sea la temperatura (valores cercanos a 330°C) se tienen valores de la función deseabilidad cercanos o iguales a 1 cumpliéndose así nuestra restricción de 30ppm de azufre en la gasolina hidrodesulfurada. Esto se debe a que la temperatura tiene un efecto directo sobre los coeficientes cinéticos de cualquier reacción incluyendo la de HDS que en ésta ocasiona un incremento en la velocidad de la reacción, sin embargo, el aumento de la temperatura conlleva un depósito mayor de carbón sobre el catalizador.

Del análisis tenemos que el rango en el cual los factores hacen valores máximos en la función deseabilidad son temperatura y presión altos (330°C y 600psias) y LHSV con un rango de 6 a 9h⁻¹.

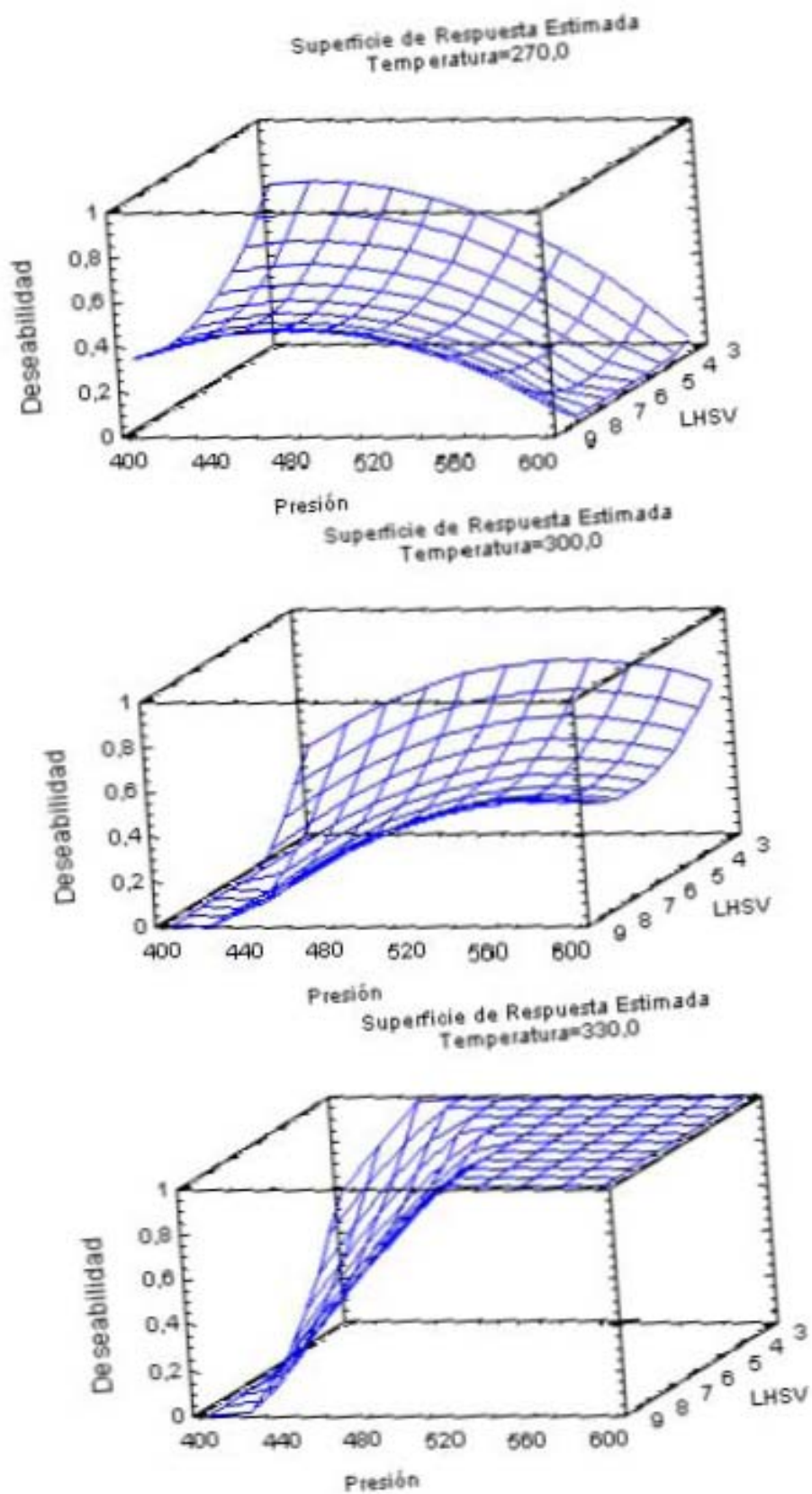


Figura 26 Comportamiento en el contenido de azufre al variar las condiciones de reacción presión (psi) y LHSV (h^{-1}) manteniendo la temperatura fija en 270, 300 y 330°C respectivamente.

Conjuntando los análisis observados de los distintos gráficos con LHSV, presión y temperatura cte. Tenemos una mejor percepción de cuáles podrían ser las mejores condiciones de trabajo y tenemos que deben ser temperatura y presión altas (330°C y 600 psias) con LHSV bajos o medios (3 ó 6 h⁻¹).

Después de obtener las diferentes superficies de respuestas, estamos en condiciones de obtener las mejores condiciones de reacción en las cuales el contenido de azufre se ve disminuido al máximo (valores de función de deseabilidad cercanos a 1 o 30 ppm de azufre) estas son 323°C, 543 psi y LHSV de 6.75 h⁻¹ (Figura 27), estas son calculadas con el software Statgraphics XV.

Superficie de Respuesta Estimada LHSV=6,75 h⁻¹

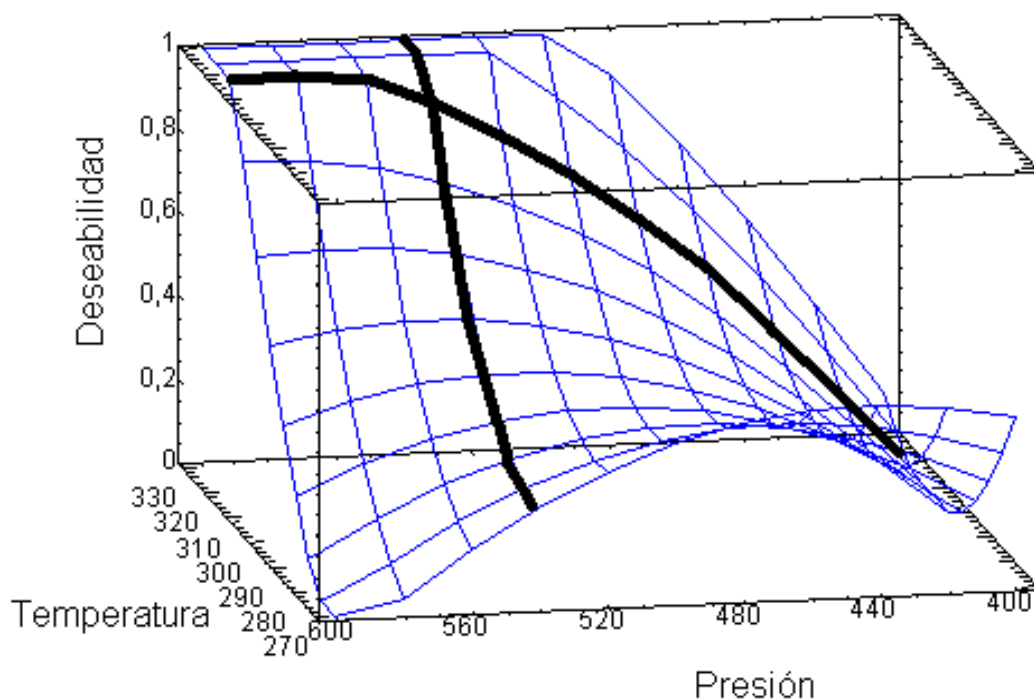


Figura 27 Condiciones óptimas de operación para la disminución máxima de azufre 323°C, 543psi y LHSV de 6.75h⁻¹

Superficie de respuesta para el RON en función del LHSV

También podemos observar en la figura 28 el comportamiento del RON al variar la temperatura y la presión cuando se mantiene el LHSV constante y para tres niveles distintos. Para un LHSV fijo de 3h^{-1} encontramos valores sumamente alejados en los cuales la función deseabilidad es mínima y cercana a cero. Recuerde que en esta caso estamos minimizando el ΔRON y la deseabilidad mínima significa una gran caída en el RON.

En contraste al aumentar el LHSV a 6h^{-1} no solamente alcanzamos valores cercanos a 1 en la deseabilidad ($\Delta\text{RON} < 4$) sino que tenemos una amplia zona de combinaciones de variables de operación en las cuales se alcanza este valor, estos se logran a temperaturas bajas y presiones altas (270°C y 600 psias). Ahora bien al aumentar el LHSV hasta 9h^{-1} se mantiene el mismo comportamiento logrando el valor de uno en la deseabilidad y aumentando el rango de combinaciones de temperatura y presión, aunque en este caso a temperatura baja con presiones desde 400 a 600psi se logra la máxima deseabilidad.

En la figura 28 observamos el comportamiento en el RON al mantener constante el LHSV en valores de 3, 6 y 9h^{-1} observamos que al aumentar el LHSV se tiene un alcance en la función deseabilidad máxima con valores de 1 esto nos indica que tenemos un ΔRON en un valor menor a 4; entonces notamos que para mantener el RON con pequeñas disminuciones se debe tener un LHSV alto, esto se debe a que teniendo estos valores de LHSV implica un menor tiempo de contacto, lo que causa una menor conversión de los compuestos que aportan en el RON (hablando de olefinas y naftenos) haciendo que el cambio en el RON no se vea afectado notablemente. Sin embargo al tener estas condiciones de trabajo no se alcanzarán conversiones altas en los compuestos de azufre.

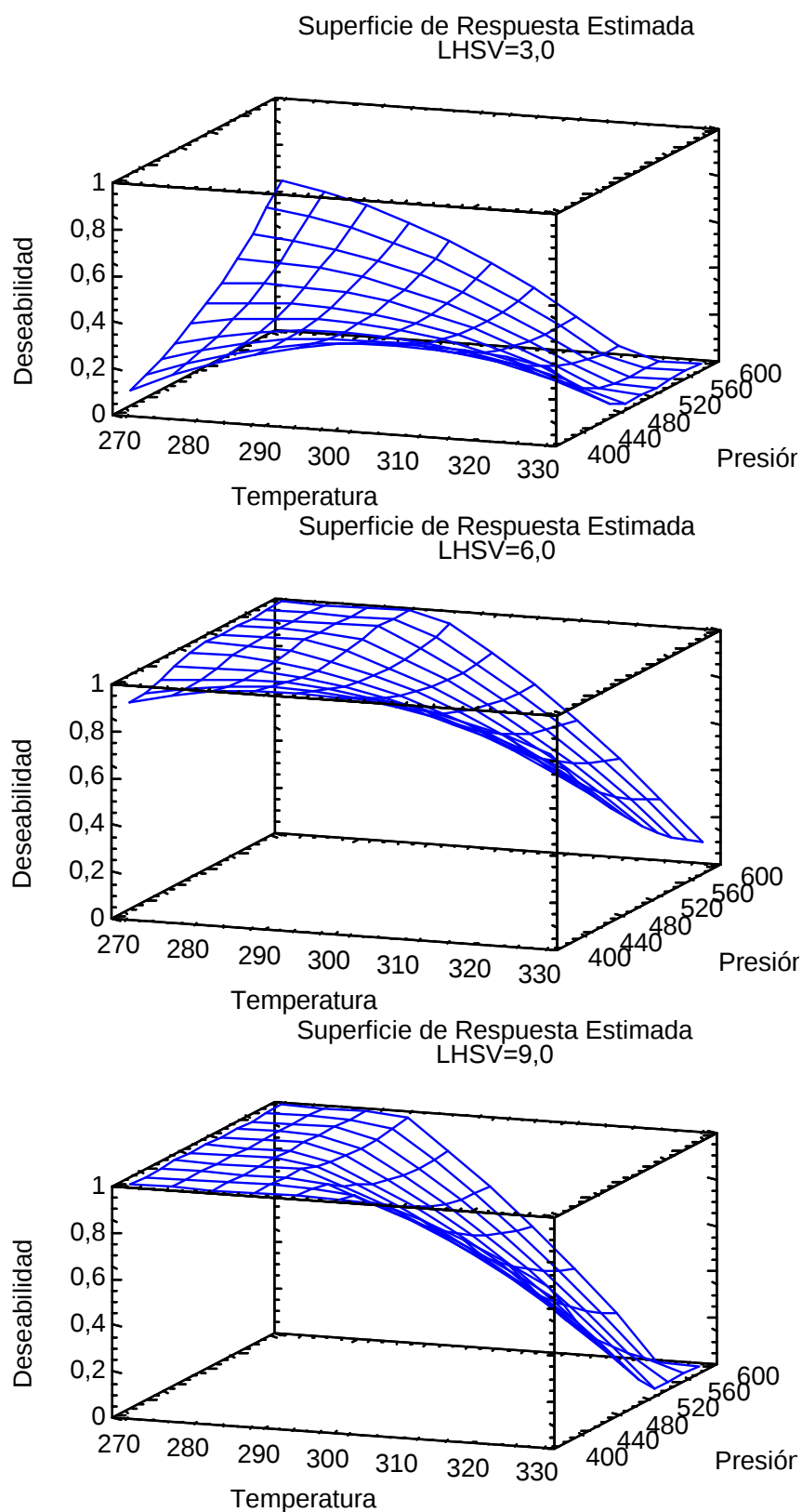


Figura 28 Comportamiento en el RON al variar las condiciones de reacción temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y presión (psi) manteniendo el LHSV fijo en 3, 6 y 9 h^{-1} respectivamente.

Superficie de respuesta para el RON en función de la presión.

Para la figura 29 observamos cómo es el cambio en la temperatura y el LHSV manteniendo fijo distintos valores de presión.

Cuando tenemos 400psi de presión se logra alcanzar una zona de deseabilidad de 1 ($\Delta\text{RON}<4$) variando el LHSV desde valores de 6 a 9h^{-1} y la temperatura mantenerla en el rango de 270 a 310°C , estos intervalos son bastante amplios y permiten una operación bastante flexible.

Al aumentar la presión a 500psi la zona de maniobra disminuye ocasionando que se tenga una menor cantidad de combinaciones en las cuales se alcanza una deseabilidad máxima lográndose esta con temperaturas bajas y LHSV altos.

Sin embargo si aumentamos de nuevo la presión hasta 600psi la tendencia se mantiene aunque a un ritmo menor.

Entonces en la figura 29 observamos que a presiones bajas se tiene el valor de $\Delta\text{RON}=1$ dándonos los valores máximos en la función deseabilidad; esto se debe a que un aumento en la presión conlleva un aumento en la presión parcial del hidrógeno teniendo una relación hidrógeno/hidrocarburo mayor, provocando que la reacción de HDS se lleve a cabo con una mejor eficiencia al hidrogenar más fácilmente las olefinas y naftenos, compuestos que aportan gran cantidad al aumento del RON; por lo tanto se trata de mantener bajas presiones y así mantener el valor del RON sin que se vea afectado.

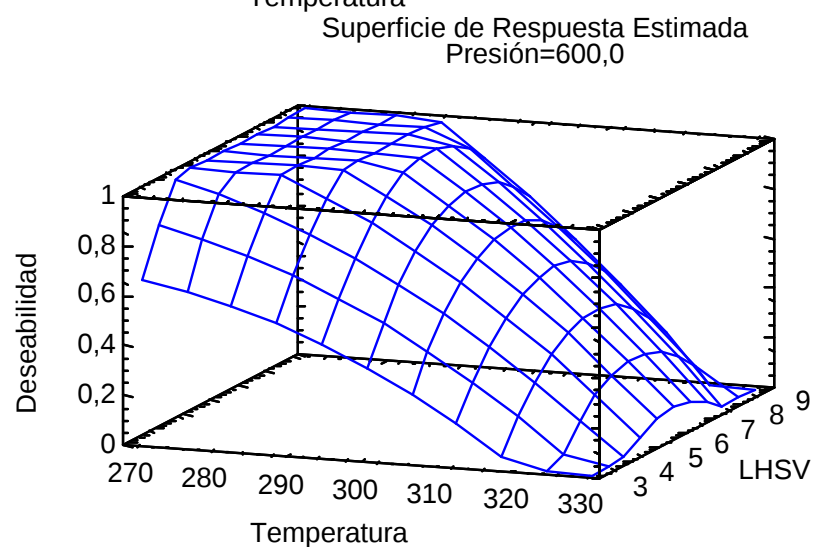
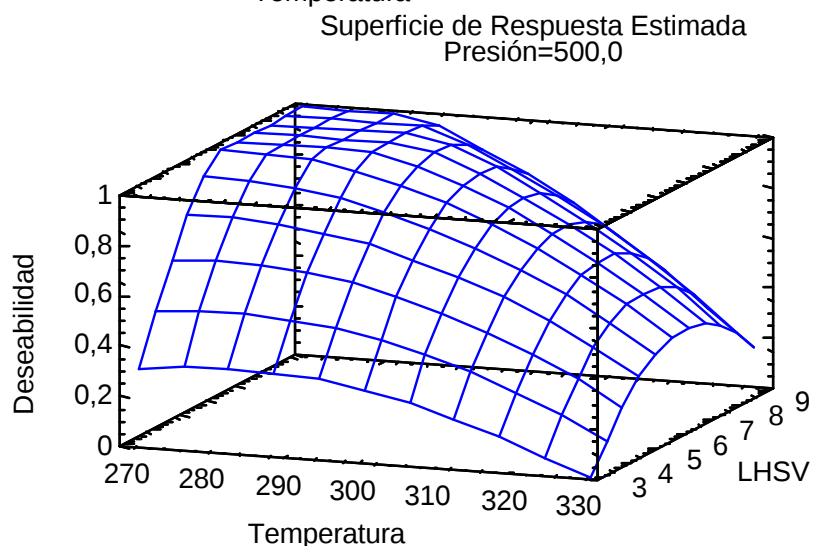
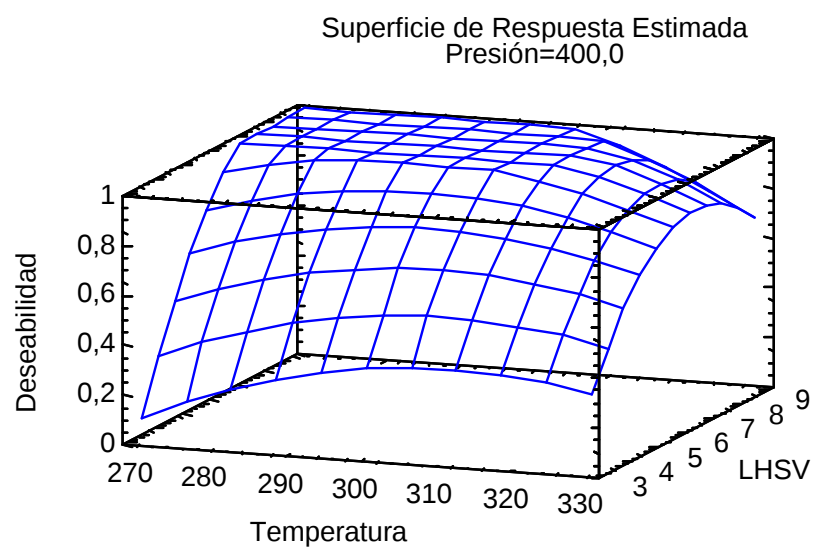


Figura 29 Comportamiento en el RON al variar las condiciones de reacción temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y LHSV (h^{-1}) manteniendo la presión fija en 400, 500 y 600psi respectivamente.

Superficie de respuesta para el RON en función de la temperatura

Ahora bien en la figura 30 tenemos la variación en la presión y LHSV manteniendo fija la temperatura y para tres niveles de temperatura.

Para la temperatura de 270°C observamos en el gráfico que se alcanza la deseabilidad de 1 ($\Delta\text{RON}<4$) en un intervalo muy amplio. Para valores de LHSV desde 5 a 9h⁻¹ y con valores de presión de 400 a 600psi.

Si aumentamos la temperatura hasta 300°C la zona de deseabilidad disminuye drásticamente. Pero observamos que la deseabilidad de 1 se alcanza con presiones muy bajas y LHSV altos (400psi y 9h⁻¹). Cuando aumentamos la temperatura hasta 330°C la deseabilidad de 1 no se alcanza a pesar de tener cualquier combinación de presión y LHSV, alcanzando los valores de 0.8 de deseabilidad con presión de 400psi y LHSV de 6h⁻¹, siendo éste, un único punto y en este caso no tenemos la ventaja de variar nuestras condiciones de operación.

Entonces tenemos que en la figura 30 a temperaturas altas no alcanzamos el $\Delta\text{RON}<4$, dicho de otra manera alcanzar el valor máximo en la función deseabilidad (valor de 1). Esto se debe a que a temperaturas altas la actividad de las reacciones en general, aumenta. En particular se detecta una mayor conversión de los compuestos olefínicos y nafténicos; ocasionando la disminución en el RON debido a que este tipo de compuestos aportan valores altos en el RON. Al llevarse a cabo la reacción con una mayor temperatura, aumenta la actividad de hidrogenación y entonces, las olefinas se hidrogenan más rápidamente convirtiéndose en parafinas con la consecuente caída en RON y en el caso de los naftenos rompiéndose los ciclos dejando a sus homólogos no cíclicos que de igual manera aportan en menor cantidad al RON.

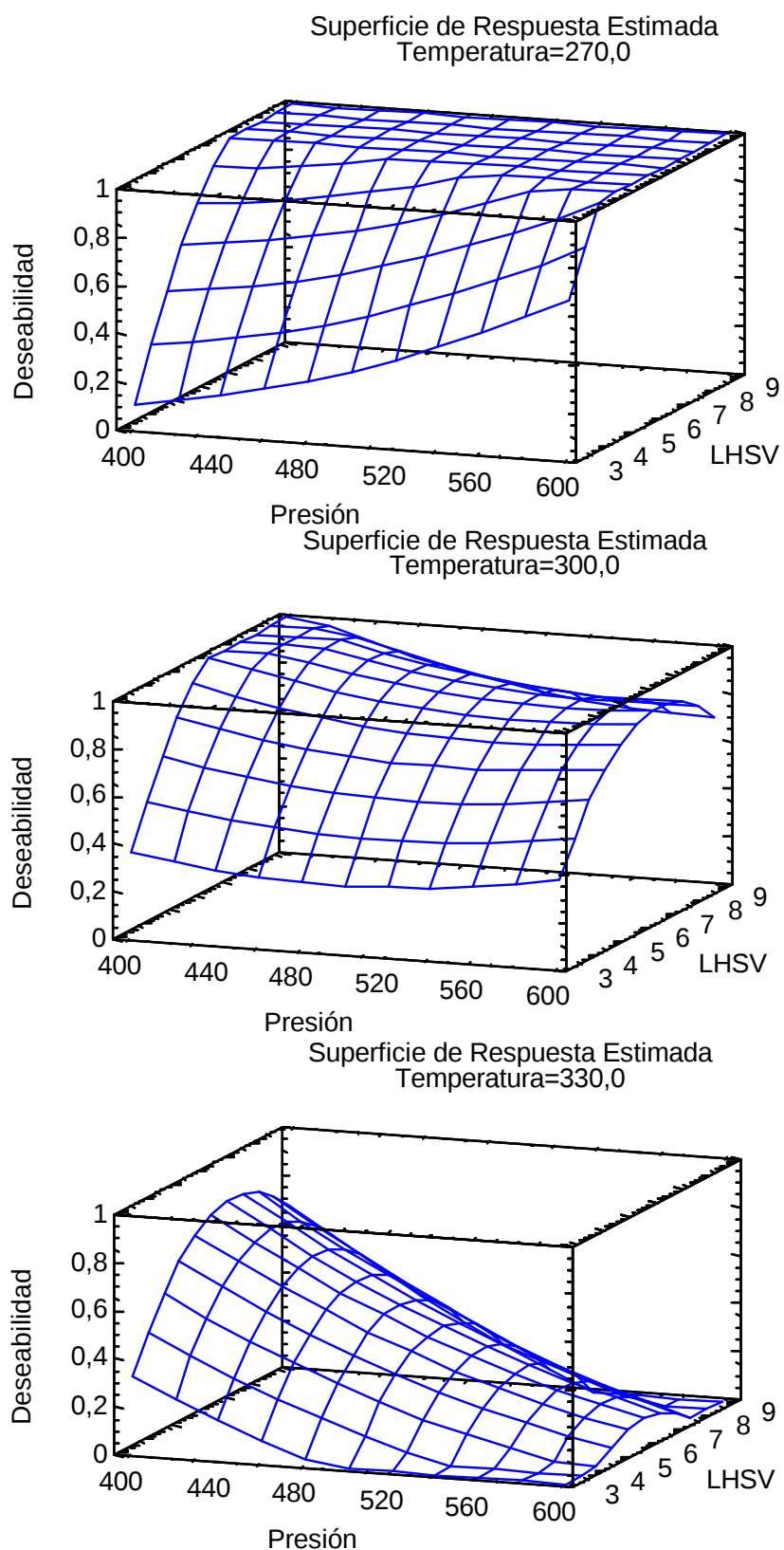


Figura 30 Comportamiento en el RON al variar las condiciones de reacción presión (psi) y LHSV (h^{-1}) manteniendo la temperatura fija en 270, 300 y 330°C respectivamente.

Ahora bien conjuntando el análisis de los distintos gráficos tenemos que la deseabilidad máxima (valor de 1 con $\Delta\text{RON}<4$) se logra con temperaturas y presiones bajas mientras que el LHSV se mantiene en un rango de 6 a 9h^{-1} .

Entonces las mejores condiciones en las cuales el RON se ve afectado lo mínimo son 285°C , 514psi y $\text{LHSV } 6.76\text{h}^{-1}$ estas condiciones se calcularon con el programa Statgraphics XV y se observan en la figura 31.

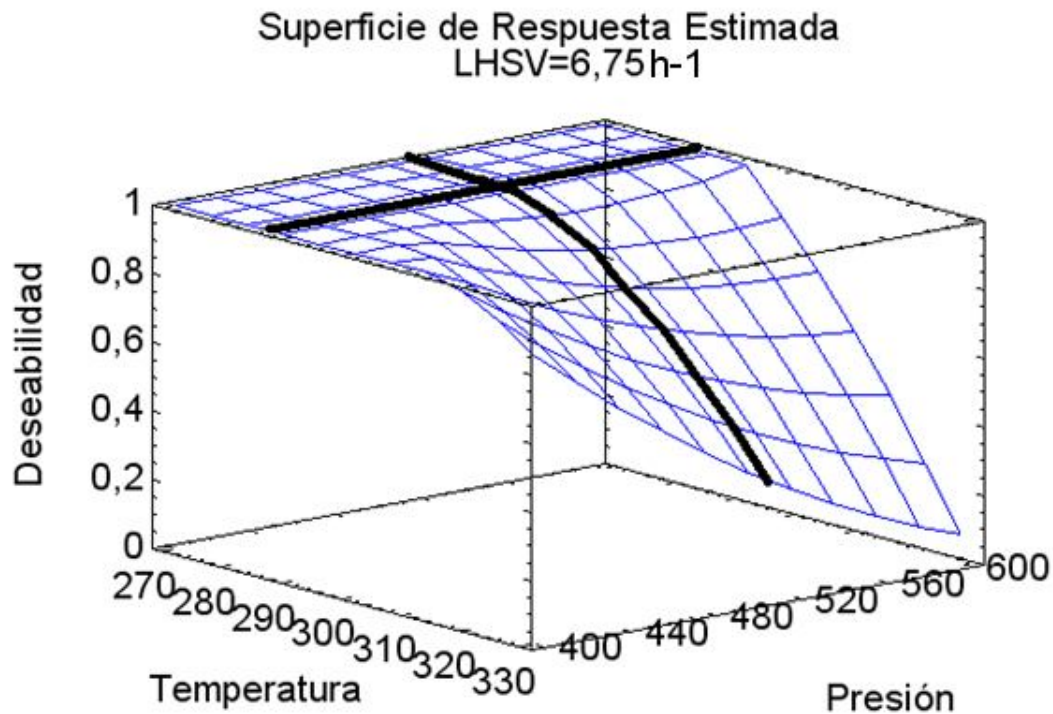


Figura 31 Condiciones óptimas de operación para una variación mínima en el RON 285°C , 514psi y $\text{LHSV } 6.76\text{h}^{-1}$

Ahora necesitamos encontrar las condiciones en las cuales se cumplen nuestras dos condiciones, remoción máxima de azufre con afectación mínima en el RON. Observamos del análisis que si utilizamos las condiciones óptimas para disminuir al máximo el contenido de azufre, estas condiciones no son las óptimas para que el RON se vea afectado al mínimo. Sin embargo, del análisis de las condiciones óptimas que determina el software encontramos una similitud en cuanto a las condiciones de reacción para ambos procesos y ésta es el LHSV, entonces podemos mantener el LHSV fijo en 6.75h^{-1} que es valor óptimo para ambas para obtener el máximo de ambos procesos. El programa de cómputo utilizado también es capaz de calcular nuevas superficies de respuesta al realizar "interpolaciones" de las variables independientes. Así, se construye la figura 32 con las superficies de respuesta en función de temperatura y presión para el LHSV óptimo

En la figura 32 hacemos cambiar tanto la presión como la temperatura en dos gráficos uno para contenido de azufre y el otro para el RON y los comparamos sobreponiendo ambas graficas para ver en qué región es más conveniente trabajar.

La conclusión inmediata es que para el catalizador en estudio (catalizador comercial) no se encuentra una zona donde se cumplan los dos requerimientos de manera simultánea y hay ajuste en las condiciones de operación útil. Se hace necesario establecer soluciones de compromiso donde nos acerquemos a las características solicitadas del producto lo mejor posible.

Superficie de Respuesta Estimada contenido de azufre y RON LHSV=6.75 h⁻¹

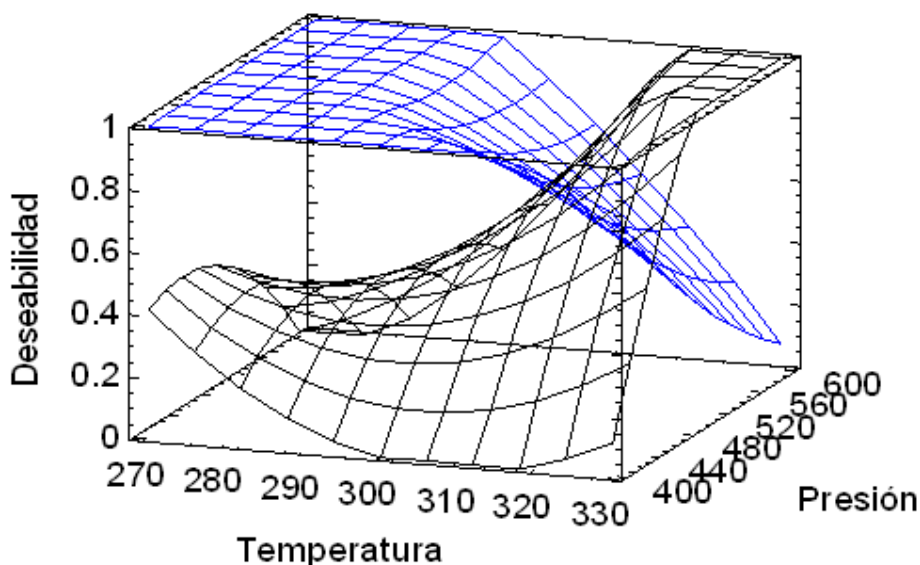


Figura 32 Comparación de superficies de respuesta color azul RON y negro contenido de azufre.

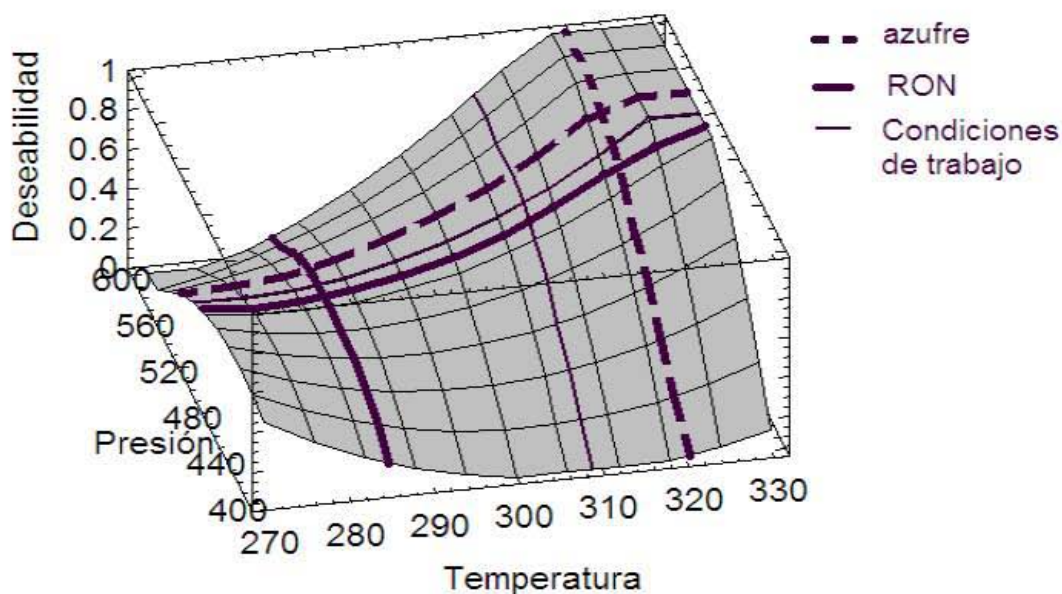
Se puede determinar un aproximado en donde ambas gráficas se cruzan, en la temperatura es en el intervalo de 310 y 320°C, en presión no se aprecia del todo bien, así que se analizarán las gráficas desde otro ángulo para ver que tan alejados están los valores óptimos y que tanto afectan en las condiciones de trabajo y con esto encontrar las condiciones a las cuales se realizarán los siguientes experimentos.

De la figura 33a observamos que las condiciones óptimas de temperatura para lograr la máxima remoción de azufre y la mínima afectación del RON son muy diferentes una de la otra. Haciendo difícil la elección de la temperatura de operación. En cambio esta información nos permite identificar a esta variable como crucial en el proceso.

Respecto a la presión (fig 33b) son más parecidas, el intervalo en el que se puede obtener una solución de compromiso mayor. Ahora bien, si queremos mantener un valor de número de octano alto la temperatura tiene que ser baja, lo cual hace que el contenido de azufre remanente sea muy alto, si mantenemos el contenido de azufre en un mínimo tenemos que trabajar a temperatura muy alta, haciendo que el RON disminuya, entonces buscamos las mejores condiciones para trabajar; como ya vimos cuando se sobreponen ambas gráficas, éstas cruzan en un rango de 310 a 320° C, como en 320°C cae demasiado el RON tomamos como temperatura de trabajo 310°C, si se aumenta demasiado la presión el contenido de azufre disminuye pero el RON cae, tomamos como presión de trabajo 520psi quedando como las mejores condiciones de trabajo para el catalizador comercial 310°C, 520 psi y LHSV de 6.75h^{-1} .

a)

Superficie de Respuesta Estimada contenido de azufre
LHSV=6.75



b)

Superficie de Respuesta Estimada numero de octano RON
LHSV=6.75

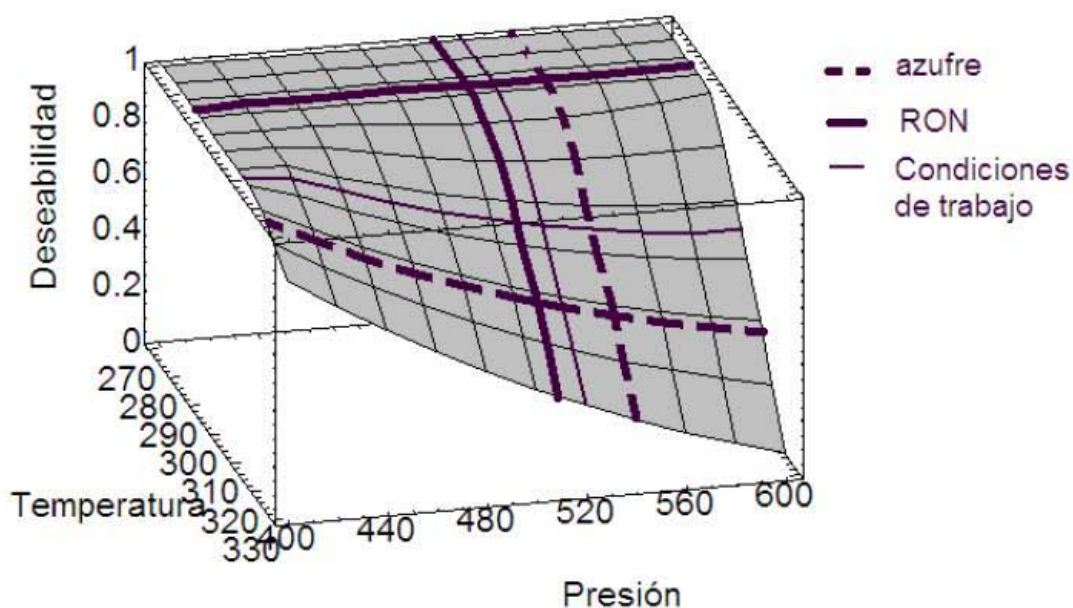


Figura 33 Superficies de Respuesta a) contenido de azufre y b) número de octano RON; comparación de las mejores condiciones de trabajo de contenido de azufre y RON así como las condiciones de trabajo.

Comparación del catalizador comercial con dos catalizadores desarrollados en el laboratorio

Como un siguiente análisis tenemos la comparación del catalizador comercial frente a dos catalizadores desarrollados en el laboratorio uno modificado con óxido de magnesio (MgO) y otro modificado con Potasio (K) ambos soportados en cobalto-molibdeno (CoMo). Los catalizadores fueron seleccionados debido al aumento en la selectividad HDS/HYD de reacción en la pruebas realizadas con gasolina sintética²⁸.

Cabe mencionar que la comparación se efectuará en reacciones sometidas a las mejores condiciones de operación del catalizador comercial.

Entonces tenemos en la figura 34 la comparación durante la reacción de los tres catalizadores y observamos que el catalizador comercial tiene una mayor remoción en el contenido de azufre, aunque tenemos que observar lo que sucede con el número de octano.

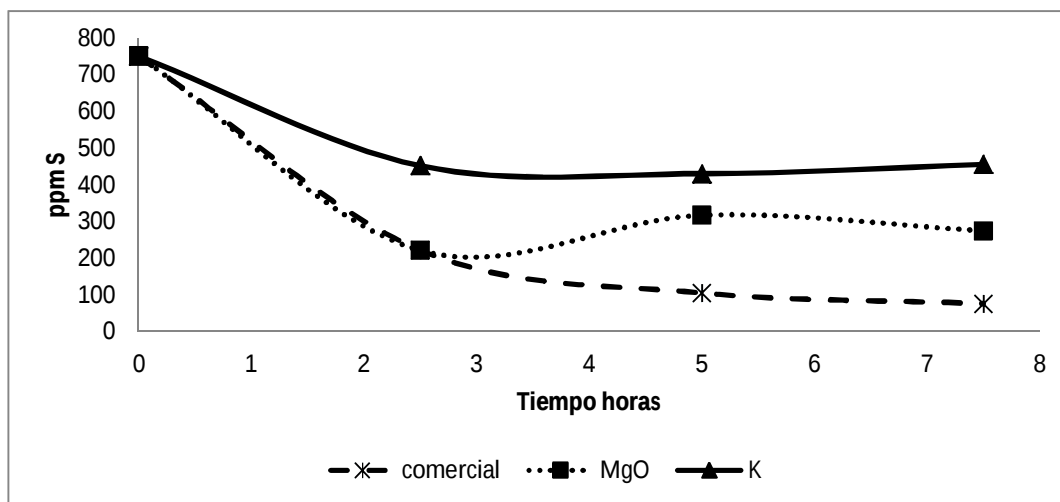


Figura 34 Comparación de los catalizadores en la disminución del contenido de azufre durante la reacción de HDS.

Ahora tenemos que comparar los valores del RON para cada catalizador. Esto lo observamos en la figura 35 y apreciamos que el catalizador modificado con Potasio mantiene el número de octano (RON) más alto, para el catalizador comercial y el modificado con MgO no se aprecia claramente cual mantiene el RON en un valor mayor, debido a que no se mantienen constantes los valores durante la reacción.

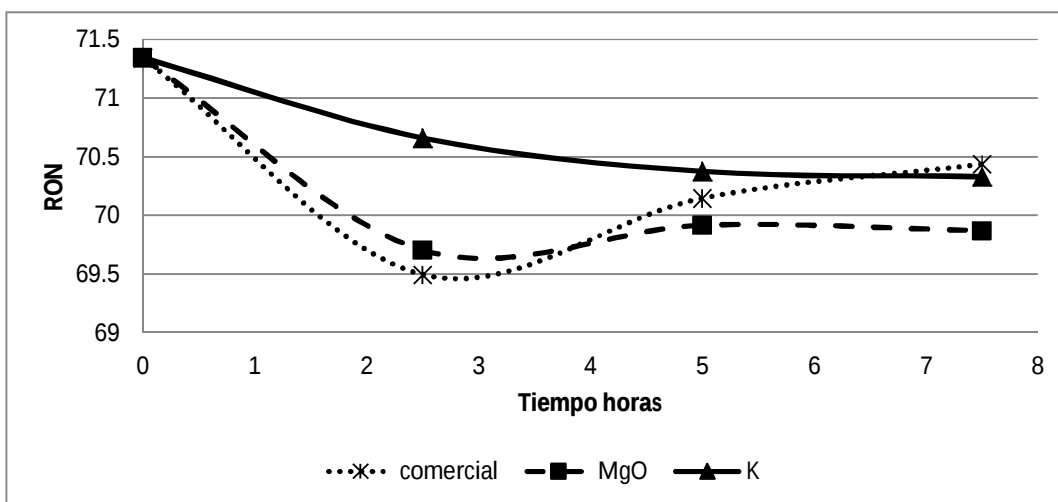


Figura 35 Comparación de los catalizadores en la disminución del RON durante la reacción.

Como ya observamos en la figura 34 y 35 se dificulta el análisis de nuestras variables, debido a la variación de los datos tomados en el transcurso de la reacción, por esto hacemos un valor promedio de las muestras de cada reacción y así tener sólo un valor para cada variable de análisis.

En la figura 36 tenemos un análisis conjunto de las variables RON y la cantidad remanente de azufre de cada catalizador, y observamos que el catalizador comercial disminuye la cantidad remanente de azufre en mayor proporción que los otros dos catalizadores, aunque no mantiene el RON por encima del catalizador modificado con potasio, sí lo mantiene alto, sin embargo el catalizador con potasio mantiene el RON por encima de los otros dos catalizadores pero la cantidad remanente de azufre es muy alta en comparación con el catalizador comercial.

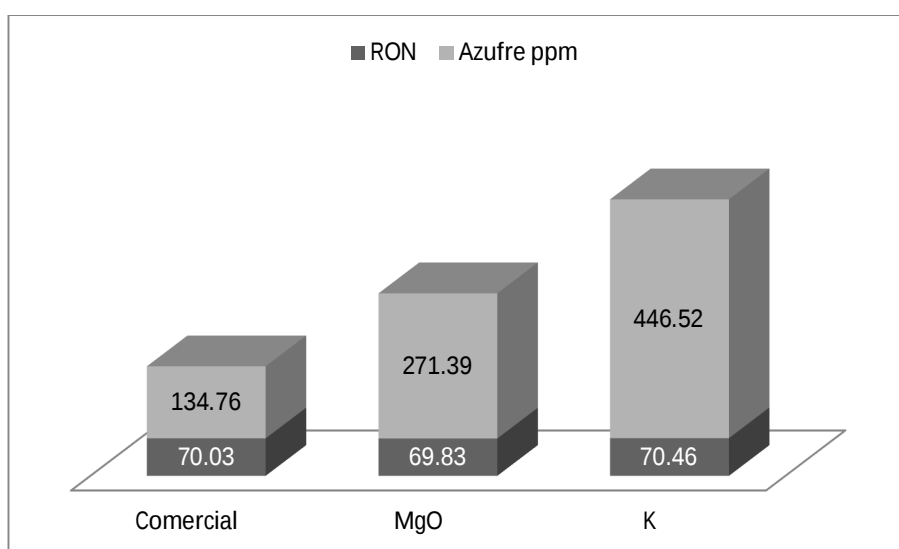


Figura 36 Comparación conjunta de las variables de análisis (cantidad remanente de azufre y RON) para los tres catalizadores.

Conclusiones

En este trabajo se mostró que un proceso tan complicado como el de la HDS de naftas no se pueden manejar las variables independientemente, se mostró que es difícil cumplir con las especificaciones de contenido de azufre menor a 30ppm y una disminución en el RON menor que 4 con el catalizador comercial; entonces para mejorar el producto de la reacción analizamos conjuntamente las variables de operación por medio de superficies de respuesta y con el método de diseño de experimentos estadístico de Box-Behnken. Con el uso de estas herramientas fue posible estimar las mejores condiciones de operación de proceso para cumplir en lo posible con las especificaciones.

Las condiciones de operación afectan a la reacción unas en mayor proporción. El efecto de la temperatura sobre la reacción es el mayor grado, seguida del LHSV y con menor efecto la presión.

- Para el efecto de la temperatura sobre la reacción basta recordar la ecuación de Arrhenius. El aumento de temperatura actúa de manera indiscriminada sobre todos los coeficientes cinéticos involucrados en el proceso. Así, debido que a mayor temperatura la cantidad de azufre disminuye, pero también aumentan los coeficientes para las reacciones de hidrogenación ocasionando la disminución del RON. Pero, siendo reacciones distintas, no presentan la misma energía de activación. Puede existir una temperatura donde el coeficiente de HDS no se afecte mayormente y el HYD sea lo suficientemente bajo.
- Al tener un valor menor de LHSV, se aumenta el grado de la reacción, porque el paso por el volumen de reacción es más lento, ocasionando que el contenido remanente de azufre disminuya, pero a su vez disminuye el RON y de igual forma se ocasiona la desactivación el catalizador por el depósito de carbón en este.
- El aumento en la presión ocasiona que el contenido de azufre remanente sea menor. Esto es causado porque se logra una mayor hidrogenación en los compuestos que contienen azufre, facilitando la ruptura de los enlaces C-S, aunque también se presenta la saturación de los enlaces olefínicos, esto reduce el RON, debido a que éste se debe a la estructura química de los hidrocarburos, siendo los de mayor aportación las olefinas y naftenos y las reacciones provocan una disminución en su contenido.

Debido a que cuando se cumple una especificación la otra se ve afectada, no cumpliendo con las especificaciones del producto. Pero sí es posible obtener una solución de compromiso.

La comparación del catalizador comercial con dos sintetizados en el laboratorio probó que las mejores condiciones de operación no son las mismas para cada catalizador. Así que, cualquier cambio en el catalizador, requiere un estudio previo para no comprometer la nafta hidrodesulfurada a nivel industrial.

Apéndices

Apéndice 1

Cálculo Relación $\frac{\text{Hidrógeno (H}_2\text{)}}{\text{Hidrocarburo (H}_C\text{)}}$

Para realizar este cálculo tenemos el dato mencionado del manual de operación de la planta hidrodesulfuradora de naftas (U-400) de la refinería Lázaro Cárdenas, la relación H₂/H_C (Hidrógeno/Hidrocarburo) es de 11.33m³ de H₂ base 100%por barril de carga entonces:

$$\frac{11.33\text{m}^3 \text{ de H}_2}{1 \text{ barril de H}_C} * \frac{1 \text{ barril de H}_C}{159 \text{ L de H}_C} * \frac{1000 \text{ L de H}_2}{1\text{m}^3 \text{ de H}_2} = 71.25 \frac{\text{L de H}_2}{\text{L de H}_C} = 71.25 \frac{\text{mL de H}_2}{\text{mL de H}_C}$$

Entonces tenemos que:

$$LHSV = \frac{\text{flujo de carga}}{\text{volumen de catalizador}} = t^{-1}$$

Sustituyendo el valor de LHSV=6h⁻¹ obtenemos:

$$LHSV = \frac{Q_{GNAES}}{V_{cat}} = 6h^{-1}$$

$$\rho_{cat} = 0.797 \cong 0.8 \frac{g}{mL}$$

Para tener un mejor manejo en cuanto el valor de LHSV decidimos agregar 0.8g de catalizador

$$W_{cat} = 0.8g$$

$$V_{cat} = \frac{0.8g}{0.8 \frac{g}{mL}} = 1mL$$

$$Q_{GNAES} = LHSV * V_{cat}$$

$$Q_{GNAES} = 6h^{-1} * 1mL$$

$$Q_{GNAES} = 6 \frac{mL}{h}$$

Apéndice 2

Obtenemos el flujo de H_2 con la relación:

$$\frac{(H_2)}{(H_C)} = 71.25 \frac{mL \text{ de } H_2}{mL \text{ de } H_C}$$

Tenemos que el flujo de gasolina (H_C) es $3 \frac{mL}{h}$ sustituimos y resolvemos:

$$H_2 = 3.56 \frac{mL}{min}$$

Entonces los valores que obtuvimos para los diferentes LHSV son:

Tabla 13 Flujo de hidrógeno para los distintos valores de LHSV

LHSV h^{-1}	H_2 mL/min
3	3,56
6	7,13
9	10,69

Apéndice 3

Se tiene el polinomio:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3$$

Donde: X_1 , X_2 y X_3 corresponden a las variables temperatura, presión y LHSV respectivamente y β_0 , β_1 , β_2 y β_3 son los coeficientes de cada variable.

Primeramente se calculan los coeficientes del polinomio por el método de mínimos cuadrados. (primer caso contenido de azufre)

Tabla 14 Coeficientes del polinomio para calcular el contenido de azufre de cada experimento

	<i>Contenido de azufre</i>
Constante	230,211
Temperatura	-0,0519382
Presión	-0,213347
LHSV	-3,66822

Sustituyendo los coeficientes calculados en el polinomio junto con los valores de cada variable de operación de los diferentes experimentos obtenemos el cálculo del contenido de azufre.

Tabla 15 Comparación entre valores experimentales y calculados de cada experimento realizado para el contenido de azufre.

Temperatura °C	Presión psi	LHSV h ⁻¹	Experimental ppm S	Calculado ppm S	Diferencia
330	500	6	47,91	84,39	36,48
300	500	6	68,88	85,95	17,06
270	500	6	105,35	87,50	-17,85
300	400	6	128,32	107,28	-21,04
300	600	6	124,53	64,61	-59,92
300	500	3	124,00	96,95	-27,05
300	500	9	35,42	74,94	39,53
300	400	9	117,84	96,28	-21,56
270	500	9	71,96	76,50	4,54
300	600	9	58,69	53,61	-5,08
270	400	6	86,02	108,84	22,82
330	400	6	119,58	105,72	-13,86
300	500	6	84,49	85,95	1,46
300	600	3	44,25	75,62	31,37
270	500	3	85,40	98,51	13,11

De igual forma para el RON se tienen los coeficientes del polinomio:

Tabla 16 Coeficientes del polinomio para calcular el RON de cada experimento.

<i>RON (Número de octano)</i>	
Constante	70,0783
Temperatura	-0,00921137
Presión	0,00387483
LHSV	0,0396352

Al sustituir los valores en el polinomio se obtiene el cálculo del RON para cada experimento

Tabla 17 Comparación entre valores experimentales y calculados de cada experimento realizado para el RON.

Temperatura °C	Presión psi	LHSV h ⁻¹	Experimental ppm S	Calculado ppm S	Diferencia
330	500	6	68,64	69,17	0,53
300	500	6	70,11	69,42	-0,68
270	500	6	70,11	69,67	-0,44
300	400	6	69,49	69,67	0,19
300	600	6	69,92	69,17	-0,75
300	500	3	68,91	68,88	-0,03
300	500	9	69,35	69,96	0,62
300	400	9	69,94	70,21	0,27
270	500	9	69,76	70,21	0,46
300	600	9	69,43	69,71	0,28
270	400	6	68,47	69,92	1,45
330	400	6	68,51	69,42	0,91
300	500	6	70,38	69,42	-0,96
300	600	3	70,17	68,63	-1,54
270	500	3	69,46	69,13	-0,32

Bibliografía

- ¹ http://www.as-sl.com/pdf/tipos_gases.pdf
- ² Catalytic converters: state of the art and perspectives. Robert J. Farrauto, Ronald M. Heck *Catalysis Today* 51 351 a 360, 1999
- ³ NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 Especificación de los combustibles fósiles para la protección ambiental D. O. F. 30 de enero 2006
- ⁴ <http://www.ref.pemex.com/octanaje/o67/o.htm>
- ⁵ Manual de operación de la planta Hidrodesulfuradora No 1 Refinería Ing. Antonio Dovali Jaime. Petróleos Mexicanos, Salina Cruz Oaxaca
- ⁶ Chemical Interpretation of Octane Number. Anton Perdih, Franc Perdih. *Acta Chim Slov.* 53, 306–315, 2006.
- ⁷ <http://www.ref.pemex.com>
- ⁸ Manual de operación de catalizadores IMP DSD. IMP
- ⁹ Presulfiding chemicals and techniques for commercial hydrotreating catalysts. Yen J, Tuszynski W. AIChE, Houston Texas, USA, Apr 7-11 1991
- ¹⁰ Presulfiding. Instructions for hydrotreating catalysts. United Catalysts Inc. Technical Bulletin C20-0184
- ¹¹ AERO hydrotreating Catalysts. Presulfiding procedure. Cyanamid. Technical Bulletin RCT-288
- ¹² Sulficat off-site presulfiding Hydroprocessing Catalysts. Eurecat U.S. Inc. Technical bulletin, Houston Texas
- ¹³ El refinado del petróleo. Petróleo crudo. Productos petrolíferos. Esquemas de fabricación. J.P. Wauquier. Ediciones Díaz de Santos 2004
- ¹⁴ Octane number and aniline point of petroleum fuels. T. A. Albahri, M. R. Riazzi and A. A. Alqattan. Chemical Engineering Department, Kuwait University
- ¹⁵ Calculation of the Research Octane Number of Motor Gasolines from Gas Chromatographic Data and a New Approach to Motor Gasoline Quality Control. P.C. Anderson, J. M. Sharkey and R. P. Walsh. *Journal of the Institute of Petroleum*, vol. 58, number 560, March 1972
- ¹⁶ Development of a detailed gasoline composition-based octane model. Prasenjeet Ghosh, Karlton J. Hickey, Stephen B. Jaffe. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 337-345, 2006.
- ¹⁷ On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. Sylvette Bruneta, Damien Meys, Guy Pérot, Christophe Bouchyb, Fabrice Diehl. *Applied Catalysis A: General* 278, 143–172, 2005.
- ¹⁸ Mosaicos Matemáticos. Gudelia Figueroa Preciado. No. 11 Diciembre, 2003
- ¹⁹ Diseño de Experimentos Diseño de superficie de Respuesta. Manuales STATGRAPHICS – Rev. 9/14/2006
- ²⁰ Estudio de la HDS del diesel en catalizadores CoMo soportados en g-alúmina modificada con boro. García Masso Ricardo. Tesis profesional, Facultad de Química, UNAM.
- ²¹ Manual de operación de la planta hidrodesulfuradora de naftas (U-400). Lázaro Cárdenas de Minatitlán Veracruz
- ²² Principios de Análisis instrumental. Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman. quinta edición
- ²³ Operation Manual Detailed Hydrocarbon Analysis Software.

²⁴ Pantoja Mayorga Lidia Elisa "Hidrodesulfuración selectiva de la gasolina: Desarrollo de un método de evaluación catalítica con gasolina sintética", Tesis Profesional, Facultad de Química, UNAM, México, 2010.

²⁵ Estadística para investigadores introducción al diseño de experimentos, análisis de datos y construcción de modelos. George E. P. Box, William G. Hunter y J Stuart Hunter

²⁶ Optimización de una superficie de respuesta utilizando JMP IN. Gudelia Figueroa Preciado. Mosaicos Matemáticos No 11 diciembre 2003

²⁷ Optimización de múltiples respuestas. Manuales STATGRAPHICS – Rev. 9/14/2006

²⁸ Vázquez García Geovanni "Hidrodesulfuración selectiva de la gasolina FCC con catalizadores CoMo sobre Al_2O_3 modificados con MgO. Tesis Profesional, Facultad de Química, UNAM, México, 2010.