



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**CAUSAS DE LA VARIACIÓN DEL CONTENIDO DE
AZUFRE EN PRODUCTOS DE LA HIDRODESULFURACIÓN
PROFUNDA DE DIÉSEL**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ANA KAREN OCAMPO MENDEZ

DIRECTOR DE TESIS

DR. PEDRO MARTÍN VEGA MERINO

ASESORES

IQ. DOMINA ORTIZ BAUTISTA

DR. FAUSTO CALDERAS GARCÍA

CIUDAD DE MÉXICO, 2022





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Mejor es adquirir sabiduría que oro preciado; y
adquirir inteligencia vale más que la plata.

Proverbios 16:16

Agradecimientos

Agradezco primeramente a Dios por ayudarme en todo momento, por darme fuerza y sabiduría para concluir esta etapa.

A mis padres por apoyarme en todo, a mi madre Esther a quien dedico este trabajo por estar conmigo cuando más la necesité, por enseñarme a concluir todo lo que inicio y escucharme en todo momento. A mi abuelita Isabel y hermana Jocelyn por brindarme su amor y apoyo.

Al Dr. Gustavo Marroquín por darme la oportunidad de realizar mi servicio social, por creer en mí para este trabajo, por apoyarme en todo momento durante mi estancia en el IMP.

Al Dr. Pedro Vega por cada enseñanza, por tenerme paciencia cuando me explicaba un tema que era desconocido para mí, gracias por dedicar el tiempo para terminar este trabajo, ya que sin su apoyo no hubiera sido posible.

A la Dirección de Tecnología de Productos y a la Dirección de Servicios de Ingeniería del Instituto Mexicano del Petróleo por abrirme las puertas de sus instalaciones, Gracias a todas las personas que conocí en este lugar ya que ellos formaron parte esencial del trabajo. A Fermín por apoyarme durante la experimentación y por brindarme su amistad.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por ser mi alma mater, estoy muy agradecida y orgullosa de formar parte de esta institución. Gracias por todas las enseñanzas compartidas por mis maestros que me transmitieron conocimientos y valores. A los honorables sinodales, por su valioso tiempo, dedicación y comentarios, los cuales fueron de gran ayuda para mejorar este trabajo de tesis.

A Erik por darme ánimos y apoyarme en la culminación de esta tesis. Por último, pero no menos importantes, gracias a mis amigos Andrea, Esteban, Eunice, Miguel, Toño, Toñito, Ulises por cada momento que comparten a mi lado.

No me alcanzaría este espacio para mencionar a cada una de las personas que influyeron en mi camino para alcanzar mis sueños.

Contenido

Resumen	X
Introducción	XI
Planteamiento del problema	XV
Hipótesis.....	XVI
Objetivos.....	XVII
Objetivo general	XVII
Objetivos particulares.....	XVII
Capítulo 1. Antecedentes	- 1 -
1.1 Refinación del petróleo.....	- 1 -
1.2 Proceso de hidrodesulfuración catalítica (HDS)	5
1.2.1 Descripción del proceso HDS	8
1.2.2 Reactor de HDS	10
1.2.3 Catalizadores de HDS.....	13
1.3 Reacciones de hidrotratamiento.....	16
1.3.1 Hidrodesulfuración (HDS)	16
1.3.2 Hidrodesnitrogenación (HDN)	19
1.3.3 Hidrodesaromatización (HDA)	21
1.3.4 Hidrodesoxigenación (HDO)	22
1.3.5 Recombinación de olefinas con compuestos ligeros de azufre.....	23
Capítulo 2. Desarrollo experimental	26
2.1 Metodología experimental	26
2.2 Definición de condiciones experimentales	27
2.3 Factores de la experimentación	29
2.3.1 Factores del reactor	30
2.3.2 Factores del manejo del producto hidrodesulfurado	32
2.4 Parámetros operativos del sistema experimental.....	32

2.4.1 Número de Péclet (Pe).....	33
2.4.2 Efecto de pared.....	33
2.4.3 Mojado de partícula.....	33
2.5 Preparación del catalizador	34
2.6 Cargado de catalizador	36
2.7 Activación del catalizador y arranque de la planta piloto.....	38
2.8 Prueba experimental	38
2.9 Tratamiento del producto hidrodesulfurado	39
2.10 Metodología de determinación de azufre total.....	41
2.11 Reactivos y materiales	43
2.11.1 Solución de hidróxido de sodio (NaOH)	43
2.11.2 Embudo de separación	44
2.12 Análisis estadístico	45
Capítulo 3. Análisis y discusión de resultados.....	47
3.1 Resultados del 1er punto experimental	47
3.1.1 Resultados de la caracterización de la carga A	47
3.1.2 Condiciones de operación del 1er punto experimental	48
3.1.3 Contenido promedio de azufre y límites de control del 1er punto experimental ..	49
3.1.4 Producto hidrodesulfurado 1-SB-SL.....	50
3.1.5 Producto hidrodesulfurado 1-SB-CL	53
3.1.6 Producto hidrodesulfurado 1-CB-SL	56
3.1.7 Producto hidrodesulfurado 1-CB-CL	58
3.2 Resultados del 2º punto experimental	63
3.2.1 Resultados de la caracterización de la carga B	63
3.2.2 Condiciones de operación del 2º punto experimental	64
3.2.3 Contenido promedio de azufre y límites de control del 2º punto experimental ...	65
3.2.4 Producto hidrodesulfurado 2-SB-SL.....	66
3.2.5 Producto hidrodesulfurado 2-SB-CL	69
3.2.6 Producto hidrodesulfurado 2-CB-SL	73
3.2.7 Producto hidrodesulfurado 2-CB-CL	75

Conclusiones	81
Recomendaciones	83
Anexos	84
Anexo A. Diseño factorial de 3 niveles	84
Anexo B. Parámetros operativos de la planta piloto	86
Anexo C. Determinación del número de bromo método ASTM D1159	89
Determinación del contenido de olefinas	89
Bibliografía.....	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolución de la normatividad del combustible diésel (mg/kg de azufre). México (●), Europa (◆), Estados Unidos (■), Japón (◆), India (●), China (▶), Brasil (▶), Arabia Saudita (◆) XII

Figura 1.1 Diagrama de flujo de una refinería.4
Figura 1.2 Proceso HDS.....8
Figura 1.3 Reactor típico de plantas HDS 11
Figura 1.4 Reactor modificado para plantas HDS. 12
Figura 1.5 Modelo CoMoS..... 15
Figura 1.6 Reacción de Hidrodesulfuración (HDS)..... 16
Figura 1.7 Reacción de Hidrodesnitrogenación (HDN)..... 19
Figura 1.8 Reacción de Hidrodesaromatización (HDA). 21
Figura 1.9 Reacción de Hidrodesoxigenación (HDO)..... 22
Figura 1.10 Reacción de Recombinación de olefinas..... 23

Figura 2.1 Metodología experimental. 26
Figura 2.2 Secuencia de actividades correspondientes a la preparación del catalizador... 35
Figura 2.3 Cargado de catalizador en el reactor de planta piloto. 37
Figura 2.4 Tratamiento del producto hidrodesulfurado 40
Figura 2.5 Método ASTM D7039 para determinar el contenido de azufre..... 41
Figura 2.6 Equipo de fluorescencia de rayos X. 42
Figura 2.7 Embudo de separación para el lavado del producto hidrodesulfurado. 44

Figura 3.1 Alícuotas del producto hidrodesulfurado sin barrido con nitrógeno y sin lavado con solución cáustica del 1er punto experimental (1-SB-SL) analizadas a las 0, 24, 48 y 72 horas. 50
Figura 3.2 Copa con muestra del producto hidrodesulfurado sin barrido con nitrógeno y sin lavado con solución cáustica del 1er punto experimental (1-SB-SL-00)..... 51
Figura 3.3 Azufre del producto hidrodesulfurado en función del tiempo transcurrido desde su obtención de la planta piloto hasta su análisis. Muestra sin barrido y sin lavado (1-SB-SL) del 1er punto experimental. 52
Figura 3.4 Lavado del producto hidrodesulfurado sin barrido con nitrógeno del 1er punto experimental (1-SB-CL)..... 53

Figura 3.5 Alícuotas del producto hidrodesulfurado sin barrido con nitrógeno, pero lavado con solución cáustica del 1er punto experimental (1-SB-CL) analizadas a las 0, 24, 48 y 72 horas después del lavado.....	54
Figura 3.6 Azufre del producto hidrodesulfurado en función del tiempo transcurrido desde el lavado con solución cáustica. Muestra sin barrido y con lavado (1-SB-CL) del 1er punto experimental.....	55
Figura 3.7 Alícuotas del producto hidrodesulfurado barrido con nitrógeno pero sin lavado con solución cáustica del 1er punto experimental (1-CB-SL) analizadas a las 0, 24, 48 y 72 horas después del barrido.	56
Figura 3.8 Azufre del producto hidrodesulfurado en función del tiempo transcurrido desde el barrido con nitrógeno. Muestra con barrido y sin lavado (1-CB-SL) del 1er punto experimental.....	57
Figura 3.9 Lavado del producto hidrodesulfurado con barrido con nitrógeno del 1er punto experimental (1-CB-CL).....	58
Figura 3.10 Alícuotas del producto hidrodesulfurado barrido con nitrógeno y lavado con solución cáustica del 1er punto experimental (1-CB-CL) analizadas a las 0, 24, 48 y 72 horas después del barrido y lavado.....	58
Figura 3.11 Azufre del producto hidrodesulfurado en función del tiempo transcurrido desde su barrido con nitrógeno y lavado con solución cáustica. Muestra con barrido y con lavado (1-CB-CL) del 1er punto experimental.....	60
Figura 3.12 Azufre promedio del producto hidrodesulfurado en función del tiempo transcurrido desde su obtención de la planta piloto. Muestras sin y con tratamiento del 1er punto experimental.....	61
Figura 3.13 Azufre promedio del producto hidrodesulfurado en función del tiempo transcurrido desde su obtención de la planta piloto. Muestras con tratamiento del 1er punto experimental.....	62
Figura 3.14 Alícuotas del producto hidrodesulfurado sin barrido con nitrógeno y sin lavado con solución cáustica del 2º punto experimental (2-SB-SL) analizadas a las 0, 24, 48 y 72 horas.	66
Figura 3.15 Copa con muestra del producto hidrodesulfurado sin barrido con nitrógeno y sin lavado con solución cáustica del 2º punto experimental (2-SB-SL-00).	67
Figura 3.16 Azufre del producto hidrodesulfurado en función del tiempo transcurrido desde su obtención de la planta piloto hasta su análisis. Muestra sin barrido y sin lavado (2-SB-SL) del 2º punto experimental.....	68
Figura 3.17 Lavado del producto hidrodesulfurado sin barrido con nitrógeno del 2º punto experimental (2-SB-CL).....	69
Figura 3.18 Alícuotas del producto hidrodesulfurado sin barrido con nitrógeno pero lavado con solución cáustica del 2º punto experimental (2-SB-CL) analizadas a las 0, 24, 48 y 72 horas después del lavado.....	70

Figura 3.19 Azufre del producto hidrodesulfurado en función del tiempo transcurrido desde el lavado del producto con solución cáustica. Muestra sin barrido y con lavado (2-SB-CL) del 2º punto experimental.....	72
Figura 3.20 Alícuotas del producto hidrodesulfurado barrido con nitrógeno pero sin lavado con solución cáustica del 2º punto experimental (2-CB-SL) analizadas a las 0, 24, 48 y 72 horas después del barrido.	73
Figura 3.21 Azufre del producto hidrodesulfurado en función del tiempo transcurrido desde el barrido con nitrógeno. Muestra con barrido y sin lavado (2-CB-SL) del 2º punto experimental.....	74
Figura 3.22 Lavado del producto hidrodesulfurado con barrido con nitrógeno del 2º punto experimental (2-CB-CL).....	75
Figura 3.23 Alícuotas del producto hidrodesulfurado barrido con nitrógeno y lavado con solución cáustica del 2º punto experimental (2-CB-CL) analizadas a las 0, 24, 48 y 72 horas después del barrido y lavado.....	76
Figura 3.24 Azufre del producto hidrodesulfurado en función del tiempo transcurrido desde su barrido con nitrógeno y lavado con solución cáustica. Muestra con barrido y con lavado (2-CB-CL) del 2º punto experimental.....	78
Figura 3.25 Azufre promedio del producto hidrodesulfurado en función del tiempo transcurrido desde su obtención de la planta piloto. Muestras sin y con tratamiento del 2º punto experimental.....	79

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Clasificación de petróleos mexicanos.....	- 2 -
Tabla 1.2 Fracciones o cortes del petróleo.....	- 3 -
Tabla 1.3 Tecnologías para HDS de destilados intermedios para producir diésel UBA.	5
Tabla 1.4 Forma de los catalizadores de HDS.	14
Tabla 1.5 Constantes de equilibrio y entalpías de las reacciones de HDS.....	17
Tabla 1.6 Reactividad de compuestos de azufre.....	18
Tabla 1.7 Constantes de equilibrio y entalpías de las reacciones de HDN	20
Tabla 1.8 Reactividad de compuestos de nitrógeno.....	20
Tabla 1.9 Constantes de equilibrio y entalpías de las reacciones HDA.....	21
Tabla 1.10 Constantes de equilibrio y entalpías de las reacciones de HDO.	22
Tabla 2.1 Diseño factorial.....	29
Tabla 2.2 Temperatura (T).....	30
Tabla 2.3 Presión (P).....	30
Tabla 2.4 Espacio velocidad (LHSV).....	30
Tabla 2.5 Carga (Q).....	31
Tabla 2.6 Catalizador (Cat).....	31
Tabla 2.7 Condiciones de operación del reactor.	31
Tabla 2.8 Diseño experimental para factores del manejo del producto hidrodesulfurado. .	32
Tabla 2.9 Niveles de los factores del manejo del producto hidrodesulfurado.....	32
Tabla 3.1 Resultados de la caracterización de la carga A.....	47
Tabla 3.2 Condiciones de operación del 1er punto experimental.....	48
Tabla 3.3 Contenido promedio de azufre y límites de control del 1er punto experimental. .	49
Tabla 3.4 Resultados de la caracterización de la carga B.....	63
Tabla 3.5 Condiciones de operación del 2º punto experimental.....	64
Tabla 3.6 Contenido promedio de azufre y límites de control del 2º punto experimental. .	65
Tabla A.1 Diseño Taguchi.	84
Tabla A.2 Puntos experimentales del diseño Taguchi.....	85
Tabla B.1 Condiciones de operación en planta piloto y planta industrial (1er punto experimental).....	86
Tabla B.2 Condiciones de operación en planta piloto y planta industrial (2º. Punto experimental).....	87

Resumen

La normatividad en materia ecológica ha restringido las concentraciones de compuestos contaminantes en combustibles fósiles como una medida para proteger al medio ambiente. La Norma Mexicana NOM-016-CRE-2016 establece un contenido máximo de azufre de 15 mg/kg o ppm peso o ppm para el diésel a partir del 1º. de enero del 2025. Una de las acciones adoptadas para superar este reto tecnológico es el desarrollo de nuevos catalizadores de hidrosulfuración (HDS), cuyo desempeño es evaluado en planta piloto con cargas reales y a condiciones de operación típicas de las plantas industriales de HDS.

En este trabajo de tesis se realizaron pruebas en planta piloto con un catalizador NiMo/Al₂O₃; dos cargas reales, A (Azufre= 0.890% peso, TFE= 363°C) y B (Azufre= 1.203% peso, TFE= 383°C), para la obtención de diésel a temperaturas de 345 y 365 °C, presión de 46 y 54 kg/cm² y LHSV de 1.6 y 2.0 h⁻¹. Debido a la variación en el contenido de azufre de los productos HDS líquidos, se estudiaron los efectos del barrido con nitrógeno, lavado con solución acuosa de NaOH y el tiempo transcurrido desde la obtención de la muestra hasta el análisis de la concentración de azufre.

Los resultados mostraron que los productos que no fueron barridos con nitrógeno ni lavados con solución cáustica presentaron contenidos promedio de azufre de 763 (A) y 1,092 (B) mg/kg; los productos sin barrido, pero lavados, de 3 (A) y 389 (B) mg/kg; los productos barridos sin lavado, de 7 (A) y 396 (B) mg/kg; y los productos barridos y lavados, de 5 (A) y 396 (B) mg/kg. Se observó que el contenido de azufre cambia con el tiempo si se omite el barrido y lavado de la muestra, variando de 625 (0 horas) a 912 (48 horas) mg/kg con la carga A y de 402 (0 horas) a 380 (48 horas) mg/kg con la carga B.

Con base en estos resultados se concluye que las variaciones en el contenido de azufre del producto HDS líquido son generadas por la ocurrencia de reacciones de recombinación, las cuales se inhiben si la muestra se barre con nitrógeno o de preferencia, se lava con solución acuosa de NaOH tan pronto es recuperada de la planta piloto.

Introducción

En los últimos años, la protección y cuidado del medio ambiente ha adquirido una gran importancia a nivel mundial. Ante este reto, la ingeniería química ha buscado desarrollar nuevos productos y procesos que permitan disminuir la contaminación del medio ambiente; en particular, varios proyectos de investigación y desarrollo tecnológico se han llevado a cabo en la industria de combustibles fósiles debido a los impactos ambientales asociados a su uso en vehículos automotores y marítimos. Uno de los combustibles fósiles de mayor importancia es el diésel, en el cual se ha disminuido su contenido de azufre a lo largo de la historia, ya que su combustión genera gases de efecto invernadero como NO_x, SO_x y CO₂, que son perjudiciales para la salud de los seres vivos y la calidad del aire.

En Estados Unidos, el contenido de azufre en el diésel se redujo primero de 2,000 a 500 mg/kg máximo por el acta del aire limpio en los años noventa; luego a 350, 50 y 15 mg/kg máximo del año 2000 al 2009. Europa y Japón introdujeron el combustible diésel con 15 mg/kg máximo de azufre desde el año 2006 (Figura 1) (Stanislaus, Marafi, & Rana, 2010).

En México, la evolución de la calidad del combustible diésel ha sido también evidente (Figura 1). Desde el año 1993, se comercializó el diésel con 500 mg/kg máximo de azufre (Anteriormente, la concentración era de 0.5% peso). Desde ese año se ha mantenido esta especificación del diésel para uso automotriz; sin embargo, en la Norma Internacional ASTM D7039 y en la Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016 se establece una concentración de 15 mg/kg máximo de azufre para este combustible que se denomina *diésel de ultra-bajo azufre* (Diésel UBA o DUBA). Si bien la entrada en vigor de esta norma contemplaba que para el 31 de diciembre de 2018 todo el diésel producido en nuestro país debía ser diésel UBA, la Comisión Reguladora de Energía concedió una prórroga que finaliza el 31 de diciembre de 2024.

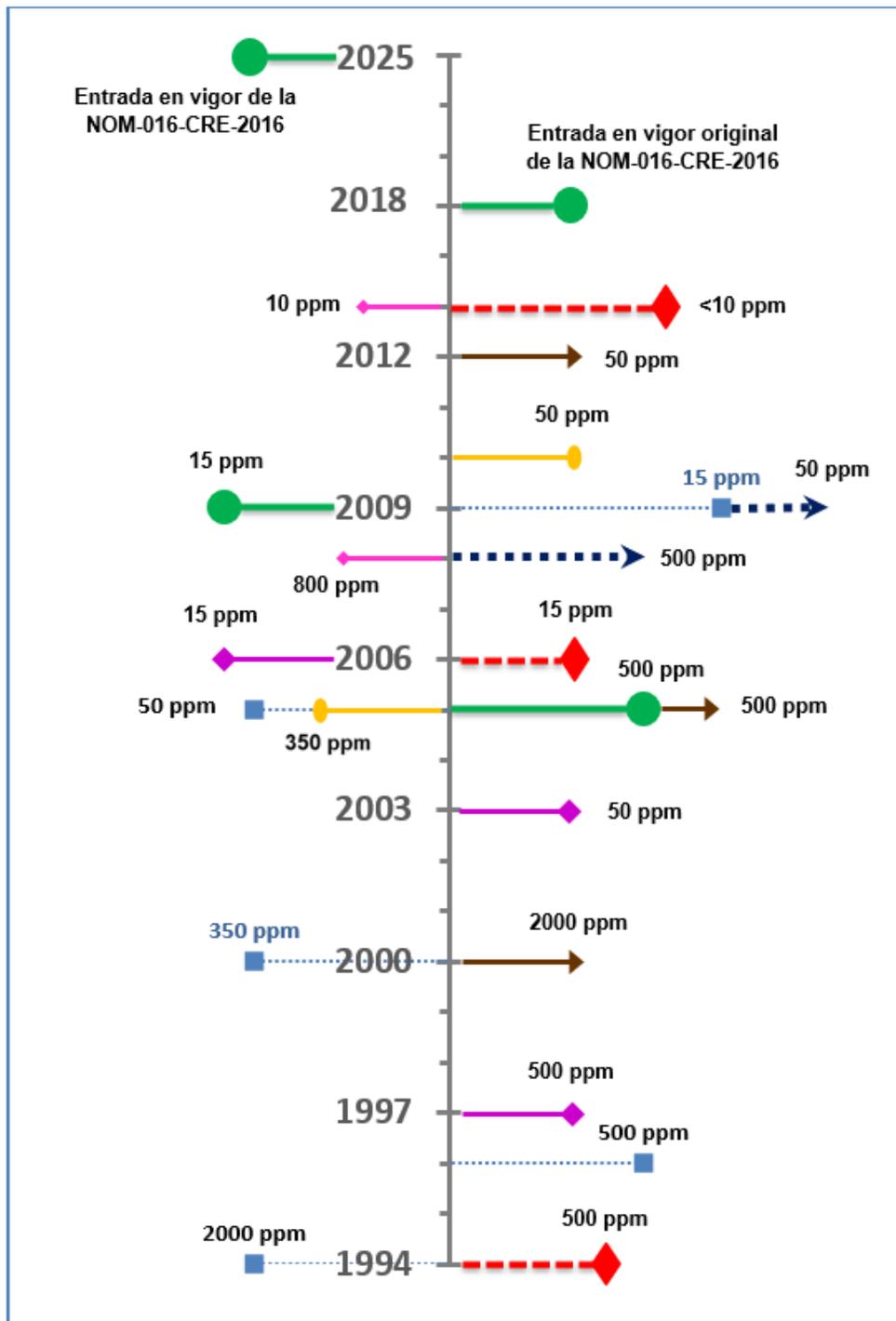


Figura 1. Evolución de la normatividad del combustible diésel (mg/kg de azufre). México (●), Europa (◆), Estados Unidos (■), Japón (◆), India (●), China (▶), Brasil (▶), Arabia Saudita (◆). (Stanislaus, Marafi, & Rana, 2010)

Una de las acciones que coadyuva a la obtención de diésel UBA es el uso de catalizadores altamente activos, selectivos y estables. En las últimas dos décadas, se han desarrollado varios proyectos de investigación para sintetizar materiales catalíticos con estas características que permitan la remoción profunda de azufre en las cargas utilizadas para producir combustible diésel aplicando el proceso de hidrodesulfuración.

El proceso catalítico de hidrodesulfuración (Proceso HDS) permite eliminar compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales (Ni, V), a través de reacciones químicas de estos compuestos con hidrógeno, a condiciones dadas de temperatura, presión y espacio velocidad. No obstante, en el proceso HDS se presentan reacciones indeseables de los subproductos de la reacción de HDS (H_2S , mercaptanos, olefinas), y las olefinas pueden recombinarse con otros subproductos. La ocurrencia de esta reacción en el producto de reacción a nivel planta piloto provoca que el contenido de azufre se incremente a niveles mayores que el valor de especificación.

No se encontraron reportes en literatura abierta de la ocurrencia de la recombinación de olefinas en productos hidrodesulfurados, después del reactor de HDS. Por lo que el estudio realizado en este trabajo de tesis se enfocó a encontrar las causas del incremento del contenido de azufre en productos líquidos HDS por reacciones de recombinación y estudiar las causas que favorecen la generación de esta reacción, ya que este fenómeno se observa de manera frecuente en evaluaciones de catalizadores de HDS a nivel planta piloto.

La estructura del trabajo de tesis para sustentar la motivación y resultados del estudio de la ocurrencia de recombinación de olefinas para encontrar las causas del incremento del contenido de azufre en los productos HDS líquidos consta de los siguientes capítulos:

Capítulo I de Generalidades, se presentan conceptos básicos de la refinación del petróleo y del proceso HDS (Reactor, catalizador), y se amplía la información de las principales reacciones del proceso HDS en especial, de la recombinación de olefinas.

Capítulo II de Desarrollo experimental, se incluye el diseño de experimentos establecido, las variables y condiciones de prueba, se describen cada una de las etapas de las pruebas y

se detalla el tratamiento del diésel obtenido de la planta piloto. Además, se citan los métodos analíticos, equipos y materiales utilizados en la experimentación y las variables estadísticas usadas para el análisis de resultados.

Capítulo III de Análisis y discusión de resultados, se presentan y discuten los resultados experimentales y su relación con la recombinación de olefinas.

En el Capítulo III de Análisis y discusión de resultados se presentan y discuten los resultados experimentales y su relación con la recombinación de olefinas.

En las Conclusiones y Recomendaciones se resaltan los hallazgos más importantes de este trabajo de tesis y se bosquejan líneas de investigación para futuros proyectos. Este trabajo de tesis incluye anexos donde se agrega información complementaria.

Planteamiento del problema

Actualmente en literatura abierta, se carece de estudios concluyentes sobre las causas del incremento del contenido de azufre del diésel obtenido de pruebas experimentales en planta piloto. Este fenómeno es muy importante, ya que bajo ciertas condiciones, tal incremento en el contenido de azufre puede llegar a exceder el valor de especificación. Más aún, en evaluaciones de catalizadores de HDS a nivel planta piloto, la ocurrencia de este fenómeno puede generar resultados erróneos que conducen a una equivocada calificación del desempeño catalítico. A nivel industrial, este incremento en la concentración de azufre impide la comercialización del diésel por exceder el valor correspondiente especificado en la Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016.

Hipótesis

La ocurrencia de reacciones de recombinación de olefinas en el diésel obtenido de pruebas experimentales en planta piloto es la causa principal del incremento en su contenido de azufre. Esta reacción indeseable se evita realizando un lavado del diésel producto con una solución acuosa de NaOH, un barrido del diésel producto con nitrógeno y minimizando el tiempo transcurrido desde la obtención de la muestra de diésel producto de la planta piloto hasta la realización de estos tratamientos.

Objetivos

Objetivo general

Determinar las causas por las cuales se incrementa el contenido de azufre en el diésel producto de la hidrosulfuración profunda de destilados intermedios para la producción de diésel de ultra bajo azufre a nivel planta piloto.

Objetivos particulares

1. Definir un diseño experimental para estudiar las causas que incrementan el contenido de azufre en el diésel producto de planta piloto.
2. Establecer la cédula analítica para la caracterización de cargas y productos de las pruebas experimentales en planta piloto.
3. Llevar a cabo las pruebas experimentales en planta piloto con base en el diseño experimental y cédula analítica con base en la NOM-016-CRE-2016 y ASTM D975.
4. Efectuar el barrido con nitrógeno y lavado con solución cáustica del diésel producto, con base en el diseño experimental establecido.
5. Definir las jerarquías de efectos de las variables independientes para estimar las causas que incrementan el contenido de azufre en el diésel producto de planta piloto.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Refinación del petróleo

En los últimos años la protección y cuidado del medio ambiente ha adquirido una gran importancia a nivel mundial. Ante este reto, la ingeniería química ha buscado desarrollar nuevos productos y procesos que contribuyan a disminuir la contaminación del planeta. En particular, varios proyectos de investigación y desarrollo tecnológico se han enfocado hacia la industria de los *combustibles fósiles* (Sustancia formada por restos de animales y plantas que se depositan en el subsuelo y tardan millones de años en transformarse en petróleo crudo), debido a los impactos ambientales asociados a su uso en vehículos automotores y marítimos. Estos combustibles fósiles provienen principalmente del petróleo crudo, el cual es una mezcla compleja de compuestos lineales y cíclicos con átomos de carbono (C), hidrógeno (H), azufre (S), oxígeno (O), nitrógeno (N) y metales (Fe, Ni, V, Ca, Na, entre otros). Existen diferentes tipos de crudo (Marroquín Sánchez, 2017):

1. *Petróleo crudo parafínico*. Tiene un alto contenido de hidrocarburos parafínicos y un bajo contenido de asfaltos en el residuo. Es muy fluido, de color claro y de baja densidad (aproximadamente 0.850 g/mL).
2. *Petróleo crudo nafténico*. Predominan los compuestos nafténicos, tiene trazas de hidrocarburos parafínicos y un alto contenido de asfaltos en el residuo. Es muy viscoso, de color oscuro, con una densidad aproximada de 0.950 g/mL.
3. *Petróleo crudo mixto*. Están presentes sustancias parafínicas, nafténicas y aromáticas, aunque ninguna en forma preponderante. Sus propiedades son intermedias entre los otros dos tipos de petróleo crudo mencionados. La mayoría de los yacimientos de petróleo crudo a nivel mundial son de este tipo.
4. *Petróleo crudo aromático*. Se caracteriza por tener alta cantidad de compuestos aromáticos y asfaltenos. Es un crudo más pesado que los citados previamente.

El petróleo crudo se clasifica dependiendo de los grados API (American Petroleum Institute): un crudo *extra-pesado* tiene menos de 10°API y un crudo *súper-ligero* tiene más de 39°API.

El petróleo mexicano se clasifica en tres tipos como se muestra en la Tabla 1.1 (Gobierno de México, 2019).

Tabla 1.1 Clasificación de petróleos mexicanos. (Gobierno de México, 2019).

	Clasificación	Densidad g/mL	°API	S %peso
Olmecca	Super ligero	0.830	39	0.8
Istmo	Ligero	0.870 - 0.830	32	1.3
Maya	Pesado	1.000 - 0.920	22	3.3

Dada la gran complejidad de la mezcla de compuestos parafínicos (C_nH_{2n+2}), olefínicos (C_nH_{2n}), nafténicos (C_nH_{2n}), aromáticos (C_nH_{2n-6}), presentes en el petróleo crudo, estos compuestos se agrupan en *familias o series*. Separar estos compuestos en su forma pura es muy difícil, porque las propiedades de compuestos consecutivos de una familia son muy similares y forman mezclas azeotrópicas que no se pueden separar por fraccionamiento. Luego entonces, lo que se usa es separar el petróleo o mezclas de petróleo en *fracciones o cortes* como se muestra en la Tabla 1.2 (Marroquín Sánchez, 2016).

Los complejos de plantas químicas donde se procesa el petróleo crudo son llamados *refinerías*. En la Figura 1.1 se muestran los procesos y principales productos obtenidos de una refinería de petróleo crudo (Bonilla, 2017).

En estos *centros de refinación* se obtienen productos como la gasolina, turbosina, diésel, aceites lubricantes, entre otros. Los esquemas de proceso de cada refinería para la obtención de estos productos varían en función del tipo de petróleo crudo o mezclas procesadas; por ejemplo: petróleo pesado o mezclas de petróleo pesado y ligero. Actualmente en México operan seis refinerías, tres de ellas son de conversión profunda (Cadereyta, Ciudad Madero y Minatitlán) y tres de conversión media (Salamanca, Tula y Salina Cruz) (Bonilla, 2017). Se estima que para el año 2030, las refinerías estarán completamente automatizadas, con un control de proceso avanzado (Beck, 2019).

Tabla 1.2 Fracciones o cortes del petróleo. (Marroquín Sánchez, 2016).

Fracción del petróleo	Composición aproximada (intervalos de números de carbonos)
Gas natural	C ₁ -C ₂
Gas Licuado de Petróleo	C ₃ -C ₄
Nafta Primaria o gasolina	C ₅ -C ₉
Turbosina y Querosina	C ₁₀ -C ₁₄
Gasóleo Ligero Primario	C ₁₁ -C ₂₂
Gasóleo Pesado Primario	C ₁₅ -C ₃₀
Gasóleos de Vacío	C ₂₀ -C ₄₀
Lubricantes	C ₂₀ -C ₃₅
Asfaltos	>C ₃₅

Una de las fracciones más importantes obtenidas de la *destilación primaria* del petróleo crudo es el *gasóleo ligero primario o diésel primario* (GLP). El GLP es un *destilado intermedio* que consiste en una mezcla compleja de hidrocarburos parafínicos, olefínicos, nafténicos y aromáticos. El GLP es un corte procesado en las plantas HDS individualmente o mezclado con queroseno y turbosina para producir diésel.

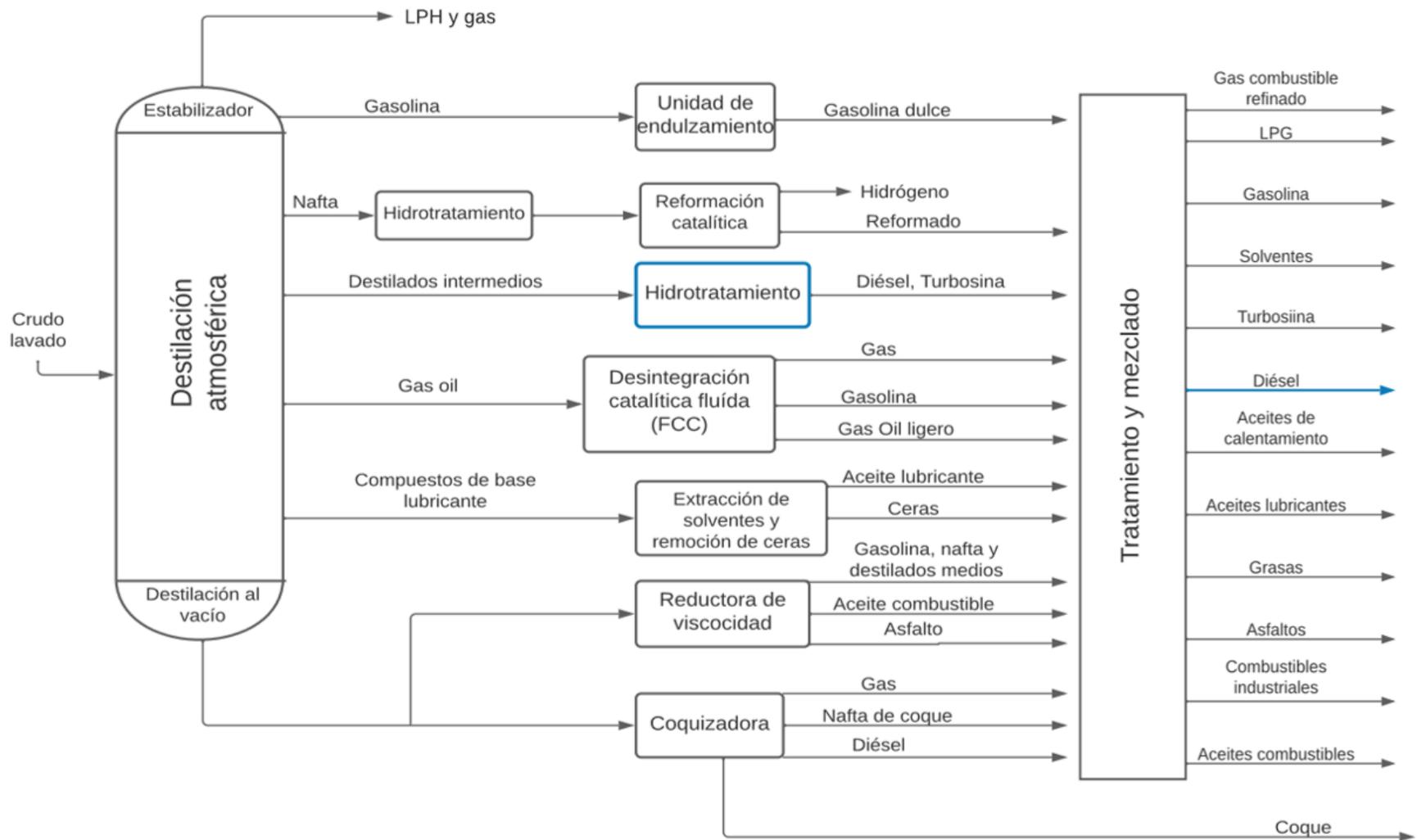


Figura 1.1 Diagrama de flujo de una refinería (Bonilla, 2017).

1.2 Proceso de hidrodesulfuración catalítica (HDS)

El proceso catalítico de hidrodesulfuración (HDS), o hidrotreatmento o hidropocesamiento, permite eliminar compuestos orgánicos contaminantes de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales (Ni, V). En los últimos años se han desarrollado nuevas tecnologías y procesos HDS con el objetivo de aumentar la remoción de estos compuestos orgánicos contaminantes y hacerlo más eficiente y costeable. En la Tabla 1.3 (Stanislaus, Marafi, & Rana, 2010) se incluye un resumen de estos procesos junto con sus objetivos primordiales.

Tabla 1.3 Tecnologías para HDS de destilados intermedios para producir diésel UBA. (Stanislaus, Marafi, & Rana, 2010).

Licenciador	Identificación del proceso	Objetivo del proceso	Bibliografía
Shell	Proceso Shell de destilados intermedios	Desulfuración profunda y saturación aromática de GLP para producir diésel de bajos contenidos de S y aromáticos	(Gosselink, 1988), (Lucien, y otros, 1994)
Topsøe	Proceso de dos etapas para mejorar la calidad del diésel	HDS profunda e hidrogenación aromática de mezclas de destilados intermedios, con catalizadores NiMo y metales preciosos	(Cooper, Soggard, & Hannerup, 1994), (Cooper & Donnis, 1996), (Topsoe, 2001)
	Proceso HDS ultra profundo (UD HDS)	Proceso de dos etapas para producir diésel con bajos contenidos de azufre y aromáticos	
Japan Energy	Proceso HDS profunda de gasóleo (dos pasos)	HDS profunda para destilados intermedios	(Amemiya, y otros, 2002)

Continuación de la Tabla 1.3 Tecnologías para HDS de destilados intermedios para producir diésel UBA (Stanislaus, Marafi, & Rana, 2010).

Licenciador	Identificación del proceso	Objetivo del proceso	Bibliografía
IFP/Axen	IFP deep HDS and HAD	HDS profunda e hidrogenación aromática, con catalizadores NiMo y metales preciosos.	(Peries, Billion, Hennico, & Kressman, 1991), (Schmidt, 2002), (Kasztelan, Morel, Le Loarer, Sarrazi, & Plumail, 1999), (Morel, Bonnardot, & Benazzi, 2009), (Hilbert, Chitnis, Umansky, Kamienski, & Patel, 2008)
	Axens (IFP) Prime-D process	Produce diésel UBA con bajo contenido de aromáticos policíclicos y alto índice de cetano.	
	Hidrodesintegración a presión moderada (MPI-IC) y HDS profunda	Produce diésel de 10 mg/kg de S mediante una baja hidrodesintegración, a presión media-alta y conversión alta.	
Nippon Oil	HDS profunda de dos etapas	HDS profunda de GLP.	(Nishijima, y otros, 1996)
Texaco	T-star	Para destilados ligeros e intermedios e Hidrodesintegración de destilados pesados.	(Johns, Clausen, Nongbri, & Kaufman, 1993), (Estwood, Tong, & Yen, 1992)
Exxon	DODD	HDS profunda para destilados intermedios.	(Gregory & McCaffrey, 1994), (Cavanaugh, McCaffrey, & Gregory, 1994)
Akzo Nobel-Fina	Akzo-Fina CFI	Mejora la calidad del diésel mediante desparafinado, hidrot ratamiento e hidrodesintegración con catalizadores CoMo, NiMo y metales preciosos.	(Free & Matins, 1994)
Mobil, Akzo, Kellogg, Fina	MAK Fining	Para cumplir los estándares actuales y futuros de diésel	(ExxonMobil & Tracy, 2002), (MAK fining, 1998), (MAK hydrocracking, 1996)

Continuación de la Tabla 1.3 Tecnologías para HDS de destilados intermedios para producir diésel UBA (Stanislaus, Marafi, & Rana, 2010).

Licenciador	Identificación del proceso	Objetivo del proceso	Bibliografía
Process Dynamics and Linde BOC	Isotherming	Pretratamiento antes de HDS convencional para diésel UBA.	(Key, Ackerson, Laurent, & Hallock, 2003), (Ackerson, Byars, & Roddey, 2004), (Pryor & Cooper, 2009)
UOP	MQD Unionfining	Produce diésel de bajo contenido de azufre con catalizadores de metal básico en la 1a. etapa y metal noble en la 2a. etapa.	(McCormick, 2002), (MQD unionfining Process, UOP Refining, & UOP LLC, 2006)
SK corporation, Korea	Tecnología de pretratamiento SK HDS	Produce diésel UBA con pretratamiento de destilados intermedios por adsorción de nitrógeno.	(Min, 2002), (Lee, Ryu, & Min, 2005), (Bae, Kim, Lee, Lee, & Ryu, 2005)
POLF	Tecnología POLF	Tecnología de flujo de líquido presaturado para diésel UBA con catalizadores CoMo.	(Wache, Datsevich, Jess, & Neumann, 2006), (Datsevich, y otros, 2009), (Schmitz, Datsevich, & Jess, 2004)
Criterion, ABB Lummus	SynSAT	HDS e hidrogenación para mejorar la calidad del Diésel.	(Suchnek & Hamilton, 1992), (Hamilton, Dicamillo, & Van der Linde, 2000), (Hamilton, 1997), (Suchanek & Hamiiton, 1991)
	SynHDS	HDS ultra profunda.	
	SynShift	HDS ultra profunda, reducción de densidad, incremento del cetano, saturación de poliaromáticos.	
	SynSat	HDS ultra profunda, saturación de poli- y mono-aromáticos, aumento de cetano y reducción de densidad.	

1.2.1 Descripción del proceso HDS

En términos generales, el proceso HDS consta de tres secciones (Figura 1.2) (Vega Merino, 1997):

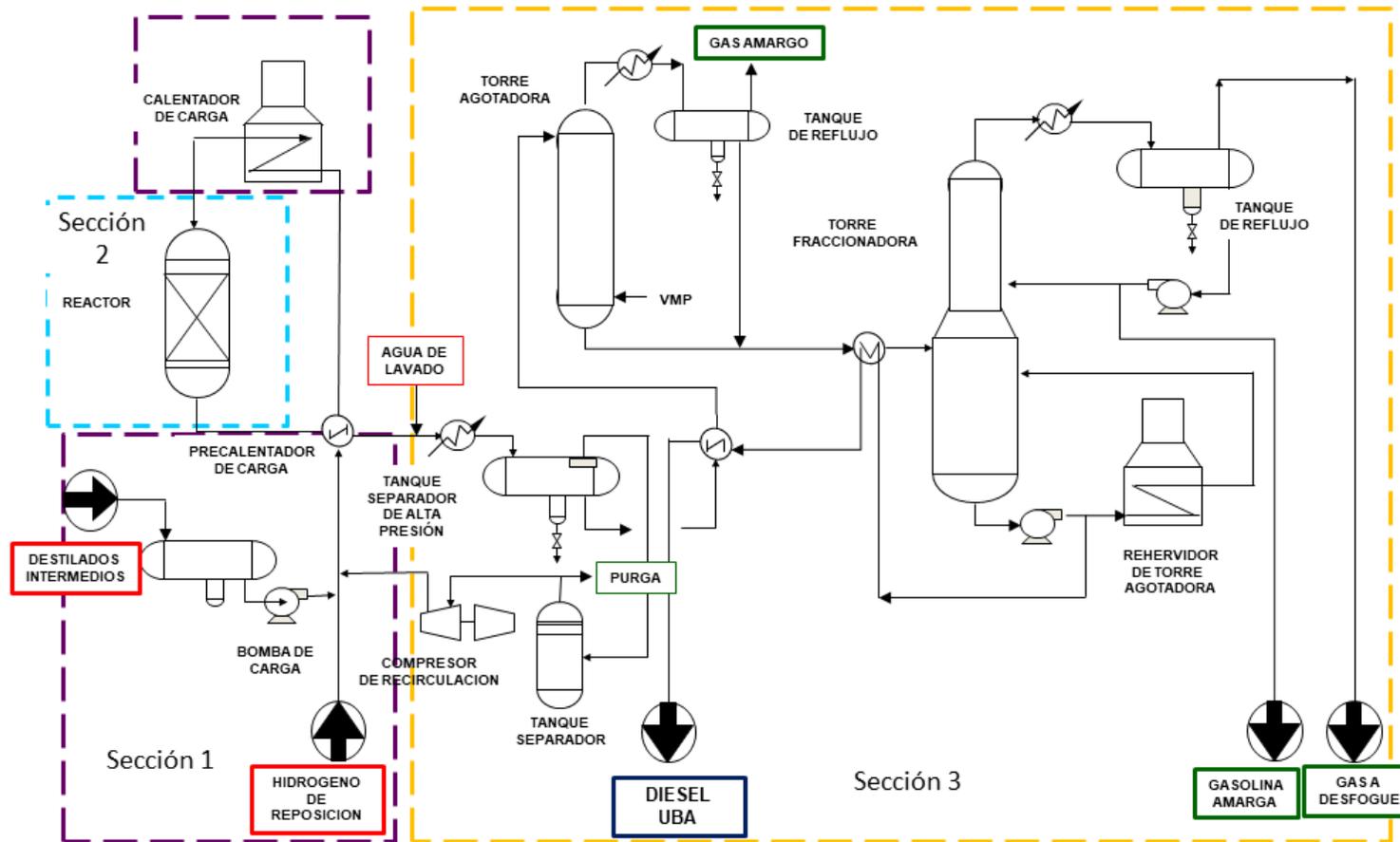


Figura 1.2 Proceso HDS (Vega Merino, 1997)

- **Sección 1. Preparación de carga.**

En la primera sección de una planta HDS, el GLP procedente de la planta de destilación primaria o la mezcla de destilados intermedios proveniente de tanques de almacenamiento son recibidos en un tanque acumulador de carga, cuya línea de salida es la línea de succión de la *bomba de carga* (Equipo mecánico que proporciona la presión adecuada a la mezcla para fluir por los equipos y líneas de la planta). La línea de descarga de la bomba de carga se une a una corriente donde se integra el hidrógeno de recirculación y el hidrógeno de reposición (Esto garantiza una adecuada presión parcial de hidrógeno en el reactor, la ocurrencia de las reacciones del proceso y la vida del catalizador en el ciclo de operación) (Vega Merino, 1997). La *carga combinada* (GLP o mezcla de destilados intermedios más hidrógeno), fluye por una serie de intercambiadores de calor, donde el efluente de reacción cede parte de su energía calorífica a la carga combinada, precalentándola antes de entrar al *calentador de proceso* (Equipo térmico donde la carga combinada alcanza la temperatura de reacción).

- **Sección 2. Reacción.**

Después del calentador de proceso, la carga combinada entra al reactor a las condiciones de operación (Presión de 10 a 100 kg/cm², temperatura de 250 a 400 °C y espacio velocidad de 0.5 a 8.0 h⁻¹), requeridas para llevar a cabo la remoción de contaminantes. La carga combinada entra por la parte superior del reactor, fluye por el lecho catalítico en flujo tapón y sale por la parte inferior del reactor como *efluente de reacción* (Productos y subproductos de reacción más carga combinada no-reaccionada, hidrógeno e inertes).

- **Sección 3. Purificación del producto.**

El efluente de reacción entra al banco de precalentadores de carga/efluente de reacción y posteriormente, fluye por una serie de enfriadores de aire antes de entrar al separador de alta presión. La fase gas rica en hidrógeno es recirculada al reactor mediante un compresor centrífugo y la fase líquida rica en diésel, es enviada a una torre agotadora y después, a un fraccionamiento para su separación en una corriente de hidrocarburos ligeros, una corriente

de nafta pesada y en la corriente de diésel UBA. El diésel UBA cede parte de su energía calorífica a las corrientes de carga a la torre agotadora y columna fraccionadora antes de ser enviado a tanques de almacenamiento o directamente al pool de diésel UBA.

1.2.2 Reactor de HDS

El equipo más importante de un proceso catalítico es el reactor. El reactor de HDS es un reactor de *flujo tapón*, de *lecho fijo* o *lecho empacado* (Figuras 1.3 y 1.4) (Vega Merino, 1997), heterogéneo porque consta de tres fases: gas (hidrógeno), líquido (GLP o mezcla de destilados intermedios) y sólido (1 o más catalizadores) (Smith, 1981).

El reactor de HDS es un recipiente cilíndrico colocado en posición vertical con tapas convexas, es de flujo axial y está empacado con un *sistema catalítico* (1 o más catalizadores), distribuido en uno o varios *lechos* o *camas*. En la parte superior del reactor se colocan un *distribuidor de flujo*, para que la carga combinada cubra uniformemente la sección transversal del *lecho catalítico*, y *canastillas de distribución*, para la retención de sólidos suspendidos en la carga combinada (Figura 1.3). La eficiencia de la distribución de la fase líquida en el reactor depende también de la uniformidad del cargado de catalizador (Vega Merino, 1997).

En diseños recientes de reactores de HDS, se sustituye el distribuidor de carga por un plato de distribución de alta eficiencia y se omite la colocación de las canastillas de distribución (Figura 1.4). En el caso de la Figura 1.3, el diseño del distribuidor de carga y el uso de canastillas de distribución no logran que la carga combinada sea uniformemente distribuida en la sección transversal del lecho catalítico, por lo cual una fracción del catalizador cargado se desaprovecha. En el caso de la Figura 1.4, el plato de distribución de alta eficiencia y el material abatidor de caída de presión si logran una distribución uniforme de la carga combinada, con lo cual se aprovecha por completo el catalizador cargado y el espacio que ocupaban las canastillas de distribución cargando más catalizador. Cargar más catalizador en el catalizador equivale a disminuir el espacio velocidad y por lo tanto, a favorecer la remoción de contaminantes. Cabe mencionar que existen reactores de dos o más lechos

catalíticos, con una entrada de hidrógeno entre ellos para controlar la exotermicidad en el reactor, favorecer la remoción de contaminantes y prolongar la vida del catalizador.

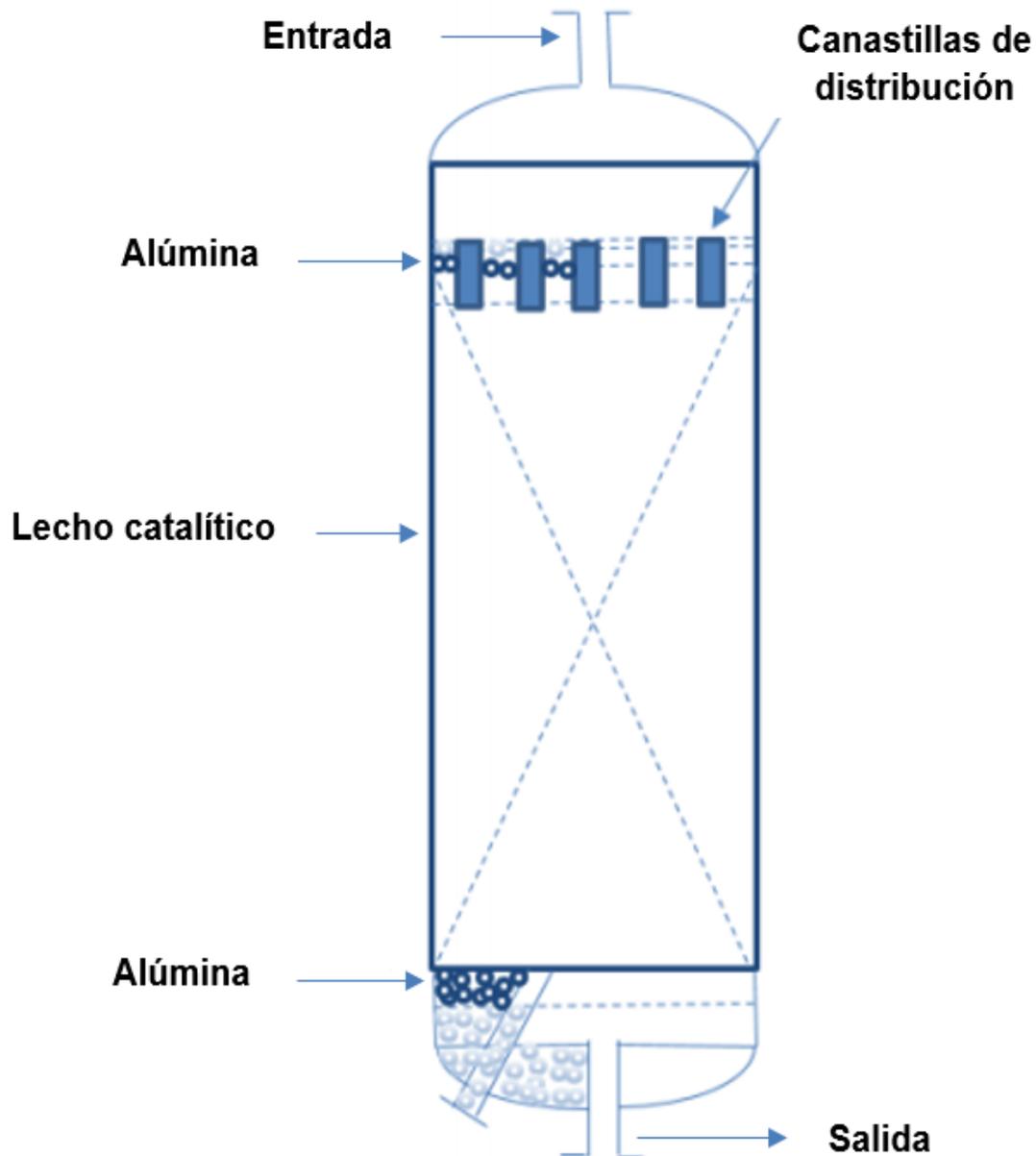


Figura 1.3 Reactor típico de plantas HDS. (Vega Merino, 1997).

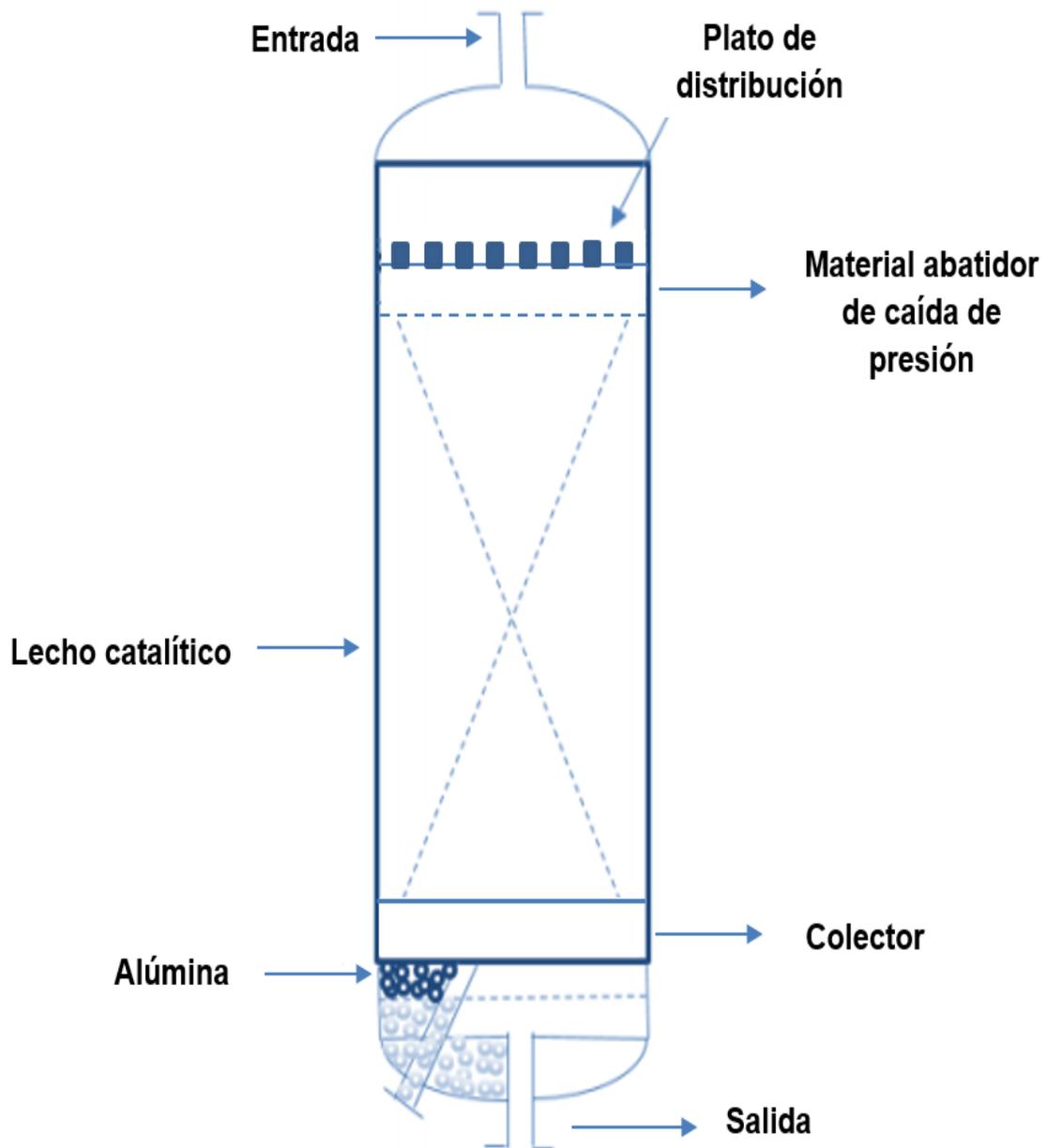


Figura 1.4 Reactor modificado para plantas HDS. (Vega Merino, 1997).

1.2.3 Catalizadores de HDS

Los catalizadores de HDS como cualquier otro catalizador sólido son materiales que aceleran o retardan ciertas reacciones químicas, pero no forman parte del producto final.

Los catalizadores de HDS presentan las siguientes propiedades físicas y químicas:

- Constan de al menos dos metales: un metal activo (Mo y/o W, proporciona la actividad catalítica), y un metal promotor (Co y/o Ni, promueve la actividad del metal activo) (Topsoe, Knudsen, Byskov, Norskov, & Clausen, 1999). La relación óptima entre los metales activo y promotor varía de 0.3 a 0.4. La concentración del metal promotor varía de 2 a 5% peso y la del metal activo, de 9 a 16% peso (IDPT, 1996).
- Los metales de los catalizadores de HDS van soportados en gama alúmina (Al_2O_3). Este tipo de soporte ofrece una adecuada distribución de porosidad (micro-, meso- y macro- poros), lo cual facilita la difusión de los reactivos y productos en las fases líquida y gaseosa hacia y desde la superficie interna del catalizador.
- Los catalizadores de HDS son extruidos tri- o tetra- lobulares de 1 a 3 milímetros de longitud, aunque también pueden tener forma esférica o cilíndrica (Tabla 1.4).
- Los catalizadores de HDS deben tener propiedades mecánicas adecuadas para ser cargados en el reactor de lecho fijo. De esta forma, el volumen total de poro debe estar entre 0.4 y 0.6 cm^3/g , el área superficial entre 200 y 300 m^2/g , la resistencia a la fractura entre 3 y 6 $\text{kg}/\text{partícula}$, las pérdidas por atrición entre 0.1 y 0.5% peso y la humedad entre 3 y 6% peso (IDPT, 1996).

A nivel industrial, se utilizan dos métodos de cargado de catalizadores de HDS: *cargado convencional o con manga* (Densidad de cargado de 0.60 a 0.75 ton/m^3), y *cargado denso* (Densidad de cargado de 0.75 a 0.95 ton/m^3). Es evidente que la mayor densidad de cargado lograda con el método de cargado denso reduce la *fracción hueca del lecho catalítico* (Espacio entre partículas del catalizador) y maximiza su aprovechamiento (Vega Merino, 1997).

Tabla 1.4 Forma de los catalizadores de HDS. (Catalyst Zeolite, 2021).



Por otra parte, se han propuesto modelos de monocapa (Shuit & Gates, 1973), de intercalación (Voorhoeve & Stuiver, 1971), (Farrangher & Cossee, 1973), de sinergia por contacto (Grange & Delmon, 1974) y de la especie CoMoS o NiMoS para representar la fenomenología de los *sitios activos* del catalizador (Un sitio activo es un punto en la superficie del catalizador que es capaz de formar enlaces químicamente fuertes con un átomo o una molécula adsorbida (Topsoe, 1984)). El modelo más aceptado en la comunidad científica es el modelo CoMoS propuesto por Topsoe (Topsoe, 1984) (Figura 1.5).

La fase CoMoS consiste en estructuras tipo MoS_2 donde los átomos de Co se encuentran localizados en los bordes de los sitios penta-coordinados en una geometría tipo pirámide tetragonal. Los átomos de azufre se ubican en el plano del Mo y los átomos de azufre unidos mediante dobles y triples enlaces están presentes en las capas superior e inferior.

Es importante también establecer que durante el ciclo de operación puede ocurrir una desactivación reversible o irreversible del catalizador. La *desactivación reversible* ocurre cuando un átomo de carbono se deposita en un sitio activo, formando una interacción relativamente débil (*Fisisorción*); para recuperar el sitio activo, el catalizador se somete a una combustión controlada o *regeneración*. Por otra parte, la *desactivación irreversible* es ocasionada por la formación de un complejo metálico de los metales del catalizador con compuestos orgánicos metálicos de Ni o V presentes en la carga (*Quimisorción*); debido a

que el complejo metálico es difícil de romper, el catalizador contaminado por metales se envía a un proceso de lixiviación para la recuperación de metales.

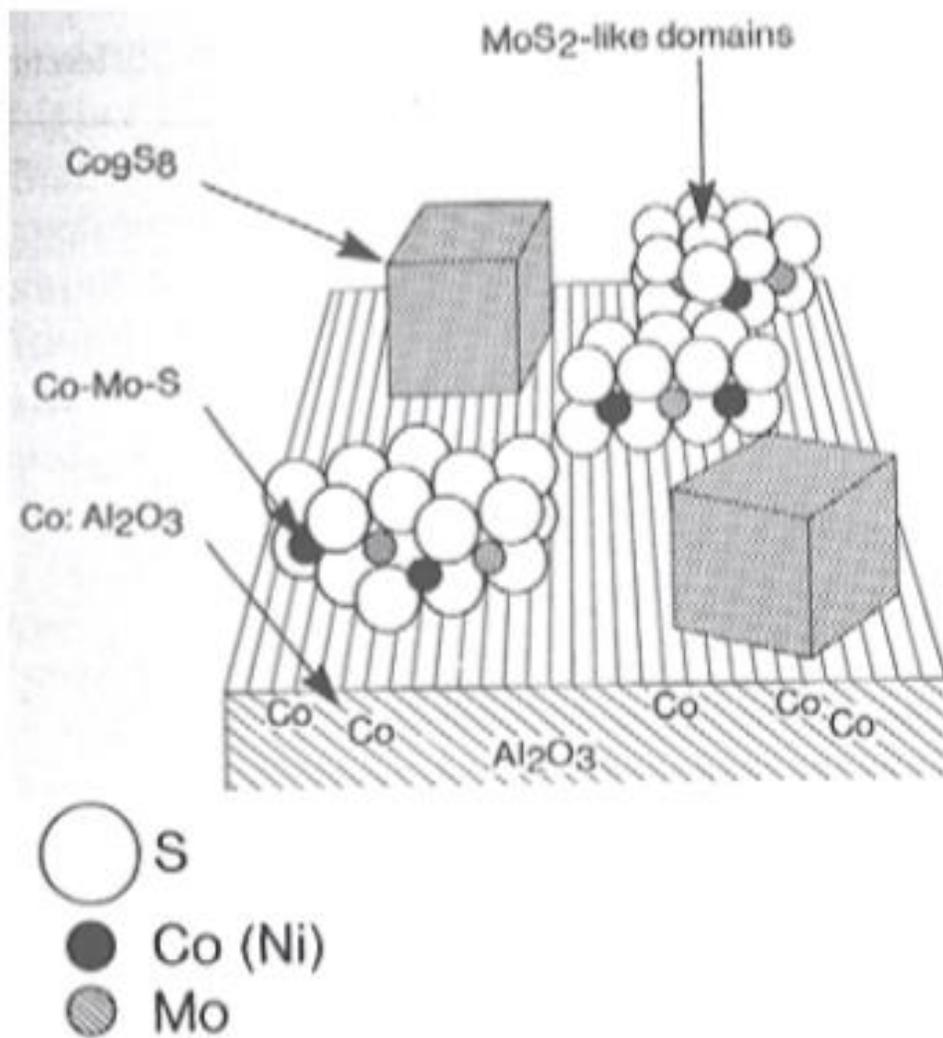


Figura 1.5 Modelo CoMoS. (Topsoe, 1984).

1.3 Reacciones de hidrotratamiento

Las reacciones principales del proceso de hidrotratamiento son las siguientes:

1.3.1 Hidrodesulfuración (HDS)

La familia de reacciones de Hidrodesulfuración (HDS) es de carácter exotérmico y prácticamente irreversible en condiciones de operación típicas. La HDS tiene el propósito de eliminar el átomo de azufre del compuesto organosulfurado con hidrógeno para formar un compuesto orgánico libre de azufre más H_2S (Figura 1.6), con un catalizador apropiado a las condiciones de temperatura, presión y espacio velocidad requeridas.

La reacción de HDS procede a través de reacciones de hidrogenólisis e/o hidrogenación. La reacción de *hidrogenólisis* (Rompimiento del enlace C-S) no está limitada termodinámicamente, pero sí la reacción de *hidrogenación* (Adición de hidrógeno a la molécula), ya que esta reacción exotérmica se favorece a baja temperatura y alta presión.

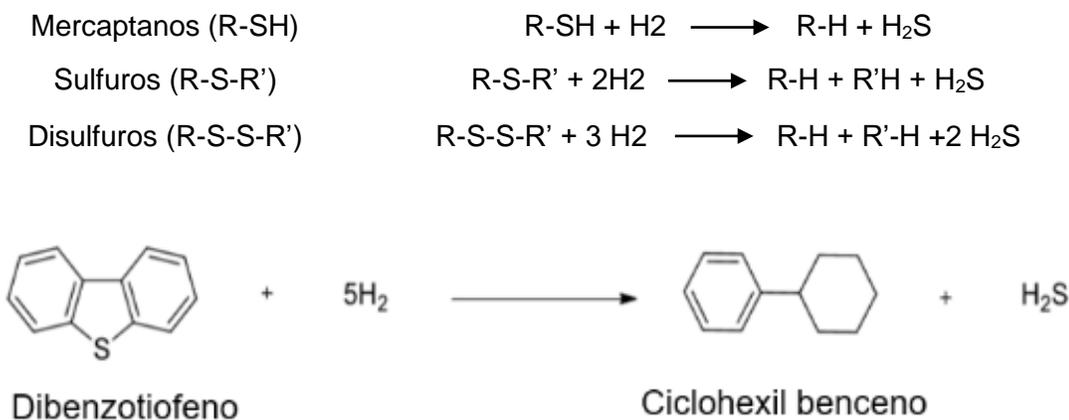


Figura 1.6 Reacción de Hidrodesulfuración (HDS).

La adsorción de los compuestos de azufre en la superficie catalítica puede proceder por dos vías en función de su estructura química: a) Adsorción con un *enlace sigma* a través del átomo de azufre o, b) Adsorción con un *enlace pi* a través del anillo aromático.

Dada la importancia del hidrógeno en la reacción de HDS, se han realizado estudios cinéticos para analizar la hidrogenólisis de compuestos tiofénicos y se ha encontrado que esta reacción procede con un mecanismo dual, donde el hidrógeno es adsorbido en un tipo de sitio activo y las especies tiofénicas en otro tipo de sitio activo (Girgis & Gates, 1991).

En la Tabla 1.5 se presentan las constantes de equilibrio (K) y entalpías de las reacciones de HDS del 2-propanotiol y tiofeno. Se observa que la HDS del tiofeno presenta un mayor consumo de hidrógeno, una menor conversión y una mayor exotermicidad (Speight, 1981).

Tabla 1.5 Constantes de equilibrio y entalpías de las reacciones de HDS. (Speight, 1981).

	Log K @ 427 °C	ΔH° kcal/mol
2-propanotiol + H ₂ → propano + H ₂ S	4.45	-13
Tiofeno + 4H ₂ → n-butano + H ₂ S	3.85	-69

Se dice que la complejidad estructural de los compuestos de azufre determina el consumo de hidrógeno, las constantes de equilibrio y las entalpías de reacción de HDS. Esto se puede corroborar comparando las constantes de velocidad de pseudo-primer orden de diferentes compuestos de azufre. En la Tabla 1.6 se observa que los compuestos de azufre de tres anillos aromáticos son menos reactivos que los compuestos de dos anillos y mucho menos reactivos que los compuestos tiofénicos. Además, se observa similitud en la reactividad de los compuestos de azufre con el mismo número de anillos y que la reactividad disminuye si el compuesto tiene impedimento estérico para la hidrogenólisis del átomo de azufre, como es el caso del 4,6-dimetil dibenzotiofeno (Tabla 1.6) (Houalla, y otros, 1980), (Nag, Sapre, Broderick, & Gates, 1979).

La aparición de H₂S como subproducto de todas las reacciones de HDS puede llegar a inhibir algunas reacciones del proceso HDS, por lo que en plantas industriales la concentración de este compuesto en el gas de recirculación es controlada a un nivel mínimo mediante una purga periódica de esta corriente y una reposición de hidrógeno fresco.

Tabla 1.6 Reactividad de compuestos de azufre. (Houalla, y otros, 1980), (Nag, Sapre, Broderick, & Gates, 1979).

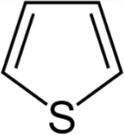
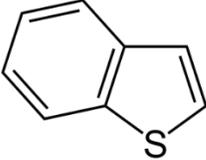
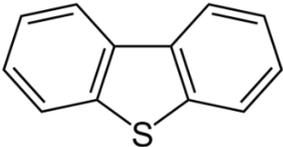
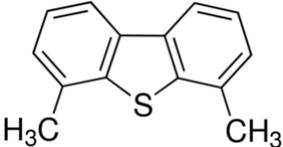
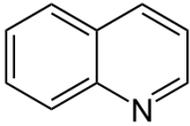
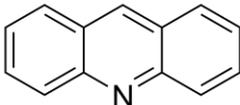
Compuesto	Estructura	Constantes de pseudo primer orden L/(g de catalizador)	Condiciones del reactor	
			T, °C	P, atm
Tiofeno		1.38×10^{-3}	300	71
Benzotiofeno		8.11×10^{-4}	300	71
Dibenzotiofeno		6.11×10^{-5}	300	71
		7.38×10^{-5}	300	102
4,6-dimetildibenzotiofeno		4.92×10^{-6}	300	102

Tabla 1.7 Constantes de equilibrio y entalpías de las reacciones de HDN. (Cocchetto & Satterfield, 1976).

Reacción	Log K @ 300°C	ΔH° kcal/mol
Quinolina + 4H ₂ → propilbenceno + NH ₃	7.0	-65
Indol + 3H ₂ → etilbenceno + NH ₃	7.8	-49

Los datos de la Tabla 1.8 muestran que las reactividades de compuestos de nitrógeno básicos son similares a las mismas condiciones de reacción (Mathur, Sarbak, Islam, Kwart, & Katzer, 1982), (Bhinde, 1979).

Tabla 1.8 Reactividad de compuestos de nitrógeno. (Mathur, Sarbak, Islam, Kwart, & Katzer, 1982), (Bhinde, 1979).

Compuesto	Estructura	Constante de primer orden, L/ (g de catalizador)	Condiciones del reactor	
			T °C	P atm
Quinolina		9.39x10 ⁻⁴	376	136
		3.81x10 ⁻⁵	350	34
Acridina		6.56x10 ⁻⁴	376	136

1.3.3 Hidrodesaromatización (HDA)

La familia de reacciones de Hidrodesaromatización (HDA) es de suma importancia en el proceso de HDS porque la Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016 establece un valor de especificación para el contenido de aromáticos en el diésel UBA (35%vol., máximo). Las reacciones de HDA son reversibles y exotérmicas, por lo que cuando se aumenta la temperatura de operación para incrementar la velocidad de reacción se obtiene una conversión de equilibrio inferior. En la Figura 1.8 se muestra la reacción de HDA del naftaleno; la HDA es considerada también una reacción de saturación o hidrogenación.

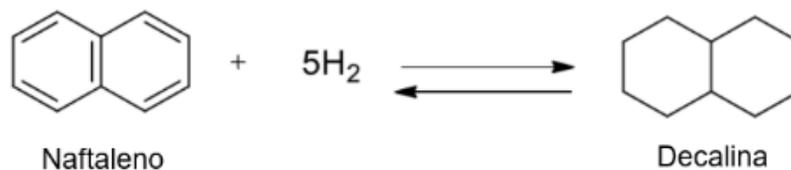


Figura 1.8 Reacción de Hidrodesaromatización (HDA).

En la Tabla 1.9 se incluyen constantes de equilibrio y entalpías de reacción de hidrocarburos aromáticos típicos. La reacción de HDA se ve favorecida a altas presiones parciales de hidrógeno y baja temperatura (Frye, 1962), (Frye, 1969).

Tabla 1.9 Constantes de equilibrio y entalpías de las reacciones HDA. (Frye, 1962), (Frye, 1969).

Reacción	log K @ 350°C	ΔH° kcal/mol
Naftalina + 2H ₂ →Tetralina	-2.03	-30
Fenantreno+H ₂ →9,10 dihidrofenantreno	-1.94	-12
Fluoreno +3H ₂ →cis-hexahidrofluoreno	-4.17	-42

1.3.4 Hidrodesoxigenación (HDO)

La familia de reacciones de Hidrodesoxigenación (HDO) es del tipo exotérmica y prácticamente irreversible a temperaturas típicas del proceso HDS. Relativamente, existen menos estudios sobre esta reacción con respecto a las reacciones previas debido a que el contenido de oxígeno del petróleo es considerablemente menor que las concentraciones de azufre y nitrógeno. En la Figura 1.9 se muestra una reacción típica de HDO.

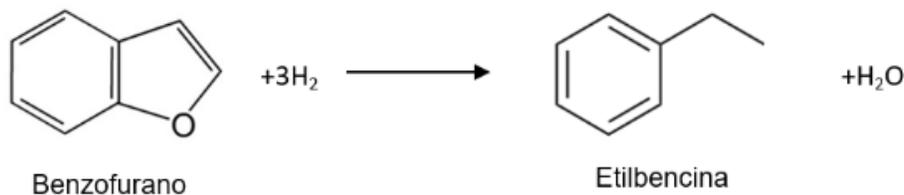


Figura 1.9 Reacción de Hidrodesoxigenación (HDO).

En la Tabla 1.10 se muestran las constantes de equilibrio y entalpías de las reacciones de HDO de compuestos órganoxigenados. Los resultados de la Tabla 1.10 indican que a temperaturas típicas del proceso HDS, la reacción de HDO es exotérmica e irreversible (Edelman, Maholland, Baldwin, & Cowley, 1988), (Furimsky, 1983).

Tabla 1.10 Constantes de equilibrio y entalpías de las reacciones de HDO. (Edelman, Maholland, Baldwin, & Cowley, 1988), (Furimsky, 1983).

Reacción	log K @ 350°C	ΔH° kcal/mol
furano + 4H ₂ →n-butano+H ₂ O	11.4	-84
tetrahidrofurano + 2H ₂ →n-butano + H ₂ O	11.4	-20
benzofurano +3H ₂ →etilbencina + H ₂ O	10.0	-25

1.3.5 Recombinación de olefinas con compuestos ligeros de azufre

Se deben también tomar en cuenta las reacciones indeseables en el proceso de HDS, como la deshidrogenación de hidrocarburos aromáticos que llevan a la formación y depósito de carbón en la superficie catalítica desactivando al catalizador y la recombinación de olefinas, cuya ocurrencia puede incrementar el contenido de azufre del diésel hidrodesulfurado.

La recombinación de una olefina y el H_2S producido en la reacción de HDS se puede presentar dentro y/o después del reactor o en el efluente de reacción, formando compuestos ligeros de azufre como los mercaptanos, tioles, sulfuros, disulfuros y tiofenos (Figura 1.10). Hasta hace unos años, estos compuestos rara vez eran estudiados porque la concentración máxima de azufre en el producto final era de 500 mg/kg; sin embargo, con la nueva especificación de azufre (15 mg/kg máximo), controlar la ocurrencia de reacciones indeseables como la recombinación de olefinas reviste la mayor importancia.

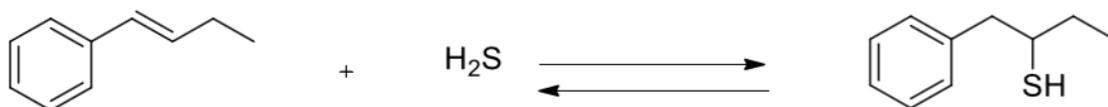


Figura 1.10 Reacción de Recombinación de olefinas.

Este punto es muy relevante porque bajo ciertas condiciones, tales incrementos en el contenido de azufre limitan la comercialización de este combustible. En este trabajo, se estudia la ocurrencia de la recombinación de olefinas después del reactor como la causa principal del incremento en el contenido de azufre del diésel hidrodesulfurado.

Actualmente en literatura abierta, se dispone de algunos estudios sobre la recombinación de olefinas, cuyos resultados principales se incluyen a continuación;

-
- Vega Merino y cols. (2002), estudiaron la recombinación de olefinas en la hidrodesulfuración de naftas con procesamiento de crudo maya. En este estudio realizado en una planta industrial de HDS de naftas con catalizador NiMo/Al₂O₃ se detectó ocurrencia de recombinación de olefinas cuando se incrementó el contenido de azufre del producto al operar a alta temperatura y bajo espacio velocidad. Se observó que esta reacción se desfavorece aumentando el espacio velocidad y presión parcial de hidrógeno y minimizando la temperatura de reacción y las concentraciones de olefinas en la carga y H₂S en el gas de recirculación. Concluyeron que a mayor presión parcial de hidrógeno se logra mayor saturación de olefinas en el sistema de reacción y, por lo tanto, se desfavorece la recombinación de olefinas.
 - Dos Santos y cols. (2009), estudiaron las reacciones competitivas durante la HDS de la gasolina del proceso de desintegración catalítica fluida (FCC). El objetivo de esta investigación fue realizar una HDS profunda de la gasolina, preservando un índice de octano máximo con un catalizador CoMo/Al₂O₃. La experimentación se realizó a condiciones típicas de temperatura y presión para la HDS de gasolina del proceso FCC. En este estudio se discute sobre los sitios activos para las reacciones de HDS e hidrogenación de olefinas, tomando en cuenta todas las reacciones secundarias (hidrogenación y recombinación de olefinas). El impacto del H₂S en la reactividad y selectividad se estudió para compuestos modelo (3-metiltofeno y 1-hexeno en heptano). Además, se demostró la inhibición del H₂S en las reacciones de HDS e hidrogenación, lo cual se explica por una variación en la velocidad de reacción con la presión parcial de H₂S en la transformación de 3-metiltofeno. La formación de tioles mediante la recombinación de H₂S con olefinas es una reacción catalítica rápida que conduce al equilibrio termodinámico entre olefinas y tioles.
 - Gaoyou y cols. (2004), estudiaron la oxidación de la tetralina y sus efectos sobre la estabilidad de combustibles. En esta investigación se consideró a la tetralina como compuesto aromático modelo para estudiar los efectos sobre la estabilidad del diésel, analizando los productos por espectroscopía infrarroja, espectroscopía ultravioleta y espectroscopía de masas. Las conclusiones presentadas en esta investigación

demuestran que los tioles y fenoles son perjudiciales para la estabilidad del diésel. El diésel producto de un proceso de desintegración contiene hidrocarburos insaturados, como olefinas y compuestos aromáticos activos que pueden auto-oxidarse y convertirse en alquil-indol y tioles, disminuyendo la estabilidad del diésel.

- Vega Merino y cols. (2006), estudiaron la saturación de diolefinas utilizando catalizador NiMo/Al₂O₃ parcialmente desactivado. El objetivo del estudio fue determinar la capacidad de saturación de diolefinas de este catalizador en pruebas de planta piloto a condiciones de operación y calidad de carga típicas de las unidades HDS que procesan nafta procedente de la unidad coquizadora. Se consideró a la temperatura de reacción como variable independiente y al contenido de dienos conjugados como la principal variable de respuesta. La operación del reactor de planta piloto fue en régimen isotérmico durante la prueba. Los resultados obtenidos mostraron una relación directamente proporcional entre la saturación de diolefinas (dienos conjugados) y la temperatura de reacción. El porcentaje de saturación de dienos conjugados se incrementó al aumentar la temperatura de operación. El contenido de aromáticos permaneció constante; dadas las condiciones de operación, se esperaban porcentajes mínimos de HDA.

Estas investigaciones muestran la ocurrencia de la recombinación de olefinas en diferentes sistemas de reacción, condiciones experimentales, cargas y catalizadores, en planta industrial, planta piloto y laboratorio. Sin embargo, no se encontraron registros en literatura abierta de la ocurrencia de la recombinación de olefinas en productos hidrodesulfurados, después del reactor. Por lo que el estudio realizado en este trabajo de tesis se enfocó a encontrar las causas del incremento del contenido de azufre en productos líquidos HDS por reacciones de recombinación. El desarrollo experimental que se describe a continuación se planteó para explicar esta posibilidad.

Capítulo 2. Desarrollo experimental

2.1 Metodología experimental

La metodología experimental inicia con la definición de las condiciones experimentales, continúa con las etapas previas a la experimentación, las pruebas en planta piloto, el tratamiento de los productos y termina con la caracterización de éstos (Figura 2.1).



Figura 2.1 Metodología experimental.

2.2 Definición de condiciones experimentales

El uso de diseños experimentales en el desarrollo de proyectos de investigación y desarrollo tecnológico coadyuva a la optimización de procesos generando la información técnica requerida a menor costo y en menor tiempo. El diseño experimental es el arte de optimizar esfuerzos para lograr el mejor resultado experimental y se usa para:

- Orientar el trabajo experimental.
- Aprovechar al máximo el tiempo y los recursos disponibles.
- Obtener conclusiones de un reducido número de experimentos.
- Confirmar resultados de pruebas de principio.
- Conocer las tendencias de los factores.
- Determinar los efectos de los factores en las variables de respuesta.
- Identificar los factores con mayor impacto en las variables de respuesta.
- Conocer las condiciones a las que se obtiene el mejor resultado experimental.
- Desarrollar, mejorar y optimizar procesos y productos.

Los *factores o variables independientes*: Temperatura (T), presión (P), espacio velocidad (LHSV), catalizador (Cat), carga (Q), contenido de azufre de la carga (S_c), son aquellas variables que se identifican en un principio como las causas más importantes que generan un cambio en las *variables de respuesta o variables dependientes*: Contenido de azufre del producto (S_p). Uno de los diseños experimentales más frecuentemente utilizados en la industria de la Refinación es el diseño factorial.

El *diseño factorial* es un diseño experimental utilizado en pruebas experimentales que consideran varios factores, con un efecto conjunto sobre una variable de respuesta que se desea conocer. El diseño factorial más sencillo es el de “ k ” factores, donde cada factor tiene solo 2 *niveles o valores*, los cuales pueden ser cuantitativos o cualitativos: nivel alto (+) y nivel bajo (-). Este diseño factorial se representa de la siguiente manera:

$$2^k$$

Dónde:

2: número de niveles (alto y bajo)

k : número de factores

El diseño factorial también puede ser de tres niveles (Alto, medio y bajo) para los factores y se representa de la siguiente manera:

$$3^k$$

Dónde:

3: número de niveles (Alto, medio y bajo)

Para ejemplificar el uso de estos diseños factoriales, se realiza el siguiente ejercicio, considerando adicionalmente:

t: tiempo transcurrido entre la obtención de la muestra de producto y el barrido y/o lavado

B: barrido con nitrógeno

L: lavado con solución cáustica

- Variables independientes: T, P, LHSV, Q, Cat, t, B, L
- Variable de respuesta: S_p

Los *puntos experimentales* (Combinación de factores y niveles) resultantes se incluyen a continuación en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Diseño factorial.

Diseño factorial de 2 niveles	Diseño factorial de 3 niveles
2 niveles: alto y bajo	3 niveles: alto, medio y bajo
8 factores: T, P, LHSV, Q, Cat, t, B, L	3 factores: t, B, L
$2^8 = 256$ puntos experimentales	$3^3 = 27$ puntos experimentales

En la Tabla 2.1 se observa un elevado número de puntos experimentales para el diseño experimental de 2 niveles debido a que se consideran 8 factores. Para el diseño factorial de 3 niveles, el número de puntos experimentales disminuyó considerablemente debido a que solo se consideraron 3 factores (En el Anexo A se incluye como ejercicio un diseño factorial de 3 niveles considerando 4 factores: T, LHSV, t, B).

Si bien el diseño factorial de 3 niveles requiere de un menor número de experimentos que el diseño de 2 niveles, es inconveniente utilizarlo en este trabajo de tesis porque es inexistente un valor intermedio entre realizar o no el barrido y lavado del producto. Luego entonces, se utiliza el diseño factorial de 2 niveles, pero con un menor número de factores.

2.3 Factores de la experimentación

En primera instancia, se separan los factores del reactor:

- Temperatura,
- Presión,
- LHSV,
- Carga,
- Catalizador,

de los factores asociados al manejo de la muestra de producto hidrodesulfurado:

- Barrido con nitrógeno,
- Lavado con solución cáustica,

- Tiempo transcurrido desde la obtención de la muestra hasta el barrido y/o lavado.

2.3.1 Factores del reactor

A fin de disminuir el número de experimentos, optimizar recursos y disminuir el tiempo de experimentación, se decidió utilizar un diseño factorial para estudiar los factores del reactor y en vez de ello, establecer solo dos puntos experimentales:

- 1er punto experimental: condiciones favorables para la recombinación de olefinas.
- 2º. Punto experimental: condiciones desfavorables para la recombinación de olefinas.

Los niveles de los factores del reactor se definieron con base en las Tablas 2.2 a 2.6:

- Tabla 2.2 Temperatura (T).

< 300 °C X

> 360 °C ✓

Se reporta recombinación de olefinas solo con naftas	La hidrodésintegración por alta temperatura genera olefinas
--	---

- Tabla 2.3 Presión (P).

< 50 kg/cm² X

> 50 kg/cm² ✓

No se ha reportado recombinación de olefinas a baja presión	Se ha reportado recombinación de olefinas a alta presión
---	--

- Tabla 2.4 Espacio velocidad (LHSV).

> 2.0 h⁻¹ X

< 1.0 h⁻¹ ✓

No se ha reportado recombinación de olefinas a alto LHSV	Se ha reportado recombinación de olefinas a bajo LHSV en naftas
--	---

- Tabla 2.5 Carga (Q).

GLP X

GLP + Queroseno + Turbosina ✓

No se ha reportado recombinación con cargas poco reactivas

Favorece la HDS con cargas reactivas

- Tabla 2.6 Catalizador (Cat).

CoMo X

NiMo ✓

No se ha reportado recombinación con este tipo de catalizador

Si se reporta recombinación con este tipo de catalizador

Considerando las Tablas 2.2 a 2.6, se definen los intervalos de los factores del reactor (Tabla 2.7).

Tabla 2.7 Condiciones de operación del reactor.

Factor	1er punto experimental	2º punto experimental
Temperatura (°C)	360 – 370	340 – 350
Presión (kg/cm ²)	50 – 60	40 – 50
LHSV (h ⁻¹)	1.5 – 2.0	2.0 – 2.5
Carga	A	B
Catalizador	NiMo/Al ₂ O ₃	NiMo/Al ₂ O ₃

Las cargas A y B son mezclas de destilados intermedios cuya composición se omite por confidencialidad; los resultados de su caracterización se incluyen en el Capítulo 3.

2.3.2 Factores del manejo del producto hidrodesulfurado

Referente a los factores asociados al manejo del producto hidrodesulfurado, se aplicó un diseño factorial de dos niveles y tres factores (Tabla 2.8), y se definen los niveles para cada uno de los tres factores considerados (Tabla 2.9).

Tabla 2.8 Diseño experimental para factores del manejo del producto hidrodesulfurado.

Diseño factorial	
2 niveles: alto y bajo	
3 factores: B, L, t	
$2^3 = 8$ puntos experimentales	

Tabla 2.9 Niveles de los factores del manejo del producto hidrodesulfurado.

Factor	Nivel	
	Bajo	Alto
Barrido con nitrógeno (B)	Sin Barrido (SB)	Con Barrido (CB)
Lavado con solución cáustica (L)	Sin Lavado (SL)	Con Lavado (CL)
Tiempo transcurrido desde la recuperación del producto hidrodesulfurado (t, horas)	0	72

2.4 Parámetros operativos del sistema experimental

Una vez realizado el diseño experimental y antes de efectuar las pruebas en planta piloto es necesario verificar que el sistema experimental cumpla con los parámetros operativos que garanticen la obtención de resultados confiables. El cálculo de estos parámetros se realiza con base en las condiciones de reacción (Tabla 2.7), y las características del reactor y catalizador (No incluidos en este trabajo de tesis por razones de confidencialidad).

Para validar el sistema experimental utilizado en este trabajo de tesis, se consideró el número de Péclet, efecto de pared y mojado de partícula.

2.4.1 Número de Péclet (Pe)

El Pe es un número adimensional importante para la remoción de contaminantes, porque está relacionado con la difusión de reactivos y productos hacia y desde los sitios activos localizados en las superficies interna y externa del catalizador. El Pe se emplea para estimar la relación entre la longitud mínima del lecho catalítico y el diámetro de partícula necesaria para desprestigiar los efectos de retro-mezclado (Welty, Wicks, & Wilson, 1994).

El Pe se calcula en función de la altura del lecho catalítico, tamaño promedio de partícula y el número de Bodenstein. Para el caso de estudio, el Pe calculado es de 83, el cual es mayor que el valor mínimo requerido (75) para una óptima difusión de reactivos y productos hacia y desde los sitios activos internos y externos del catalizador.

2.4.2 Efecto de pared

Este efecto se presenta cuando la fracción líquida de la mezcla de hidrocarburos e hidrógeno se dirige preferencialmente hacia la pared interna del reactor. Es indeseable la ocurrencia de este efecto en el reactor de planta piloto porque se desaprovecha una fracción del catalizador cargado y por lo tanto, disminuye la remoción de contaminantes.

El efecto de pared se calcula en función del tamaño promedio de partícula, el diámetro interno del reactor y el diámetro externo del termopozo. Para el caso de estudio, el efecto de pared calculado es de 48, el cual es mayor que el valor mínimo requerido (20) para una óptima distribución de la mezcla de hidrocarburos e hidrógeno en el reactor, un máximo aprovechamiento del lecho catalítico y una alta remoción de contaminantes.

2.4.3 Mojado de partícula

Este parámetro se refiere a la conveniencia de que la fracción líquida de la mezcla de hidrocarburos e hidrógeno moje por completo las partículas de catalizador. El mojado parcial de las partículas de catalizador cambia el perfil de resistencias a la difusión de reactivos y productos hacia y desde los sitios activos internos y externos del catalizador y es por ello que debe evitarse. El mojado parcial de las partículas de catalizador equivale a subutilizar la superficie catalítica activa y a desfavorecer la remoción de contaminantes.

El mojado de las partículas de catalizador se calcula en función del tamaño promedio de partícula, velocidad del fluido y viscosidad de la carga. Para el caso de estudio, el mojado de partícula calculado es de $6.47E-02$, el cual es mayor que el valor mínimo requerido ($5.0E-06$) para una óptima impregnación del catalizador con hidrocarburos.

En suma, el sistema experimental utilizado en este trabajo no presentó limitaciones en la difusión de reactivos y productos desde y hacia el espacio intraparticular, lo cual es favorecido por una distribución uniforme de la fase líquida en el lecho catalítico y una impregnación completa de las partículas de catalizador con hidrocarburos. En consecuencia, el sistema experimental utilizado en este trabajo proporcionó resultados confiables y con una repetibilidad solo dependiente de la estabilidad catalítica y operativa.

Una vez validado el sistema experimental utilizado en esta investigación, se desarrollaron las actividades experimentales en la secuencia que se describe a continuación.

2.5 Preparación del catalizador

Para cargar catalizadores en reactores de planta piloto fue necesario primero realizar un *mallado* (Rompimiento y tamizado de partículas de catalizador), a fin de evitar problemas difusionales y de distribución de flujo que afectarían la remoción de azufre (Figura 2.2). Cabe señalar que el mallado de catalizador es innecesario en reactores de planta industrial debido a las diferentes relaciones L/d_p y D/d_p de ambos sistemas (En el anexo B se describen brevemente estas relaciones). Una vez que el catalizador tiene el tamaño deseado (20 – 40 MESH) está en condiciones de ser cargado en el reactor de la planta piloto.



Figura 2.2 Secuencia de actividades correspondientes a la preparación del catalizador.

2.6 Cargado de catalizador

La etapa de cargado tiene como principal objetivo lograr una compactación uniforme del catalizador en el reactor para evitar asentamientos y/o flujos preferenciales durante la operación de la planta piloto y lograr un máximo desempeño catalítico.

En plantas industriales de HDS, los reactores son cargados con varias camas de esferas de alúmina en la parte inferior ($\frac{3}{4}$ - $\frac{1}{4}$ pulg), con la alúmina de mayor diámetro en el fondo. El catalizador se carga utilizando una máquina difusora para lograr una compactación uniforme en el lecho catalítico. Se considera que un 40% del volumen del lecho catalítico es espacio vacío, 30% es espacio intraparticular y 30% es catalizador (Smith, 1981). En la parte superior del reactor, se cargan camas de esferas de alúmina ($\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{2}$ pulg), para distribuir uniformemente la mezcla de hidrocarburos e hidrógeno que entra al reactor y retener los sólidos totales disueltos y suspendidos que contiene esta corriente.

En plantas piloto y microplantas, el procedimiento de cargado de catalizador tiene el mismo objetivo, y se utiliza carburo de silicio (SiC) para que la distribución de la mezcla de hidrocarburos e hidrógeno sea uniforme, para evitar la formación de puntos calientes dentro del lecho catalítico y una desactivación prematura del catalizador.

El diagrama de cargado de catalizador en planta piloto (Figura 2.3) incluye en la parte inferior camas de fibra de vidrio y empaque metálico (Hellypack), que funcionan como medio filtrante y evitan la migración de finos de catalizador y SiC al efluente de reacción. El catalizador y el SiC se dividen en lotes iguales y se cargan en forma alterna o mezclados. En la parte superior del reactor, se cargan también camas de fibra de vidrio y empaque metálico. Al finalizar el cargado, se golpea suavemente la pared del reactor para uniformizar la distribución de partículas y disminuir la fracción hueca.

Los reactores de planta piloto cuentan con un termopozo dentro del cual se coloca un termopar que permite la lectura de la temperatura dentro del lecho catalítico; externamente, cuentan con un sistema de control automático de temperatura, con resistencias en contacto con la pared del reactor para mantener su operación en modo isotérmico.

Al finalizar el cargado de catalizador, el reactor de la planta piloto es herméticamente cerrado y puesto a disponibilidad para las etapas de activación y arranque.

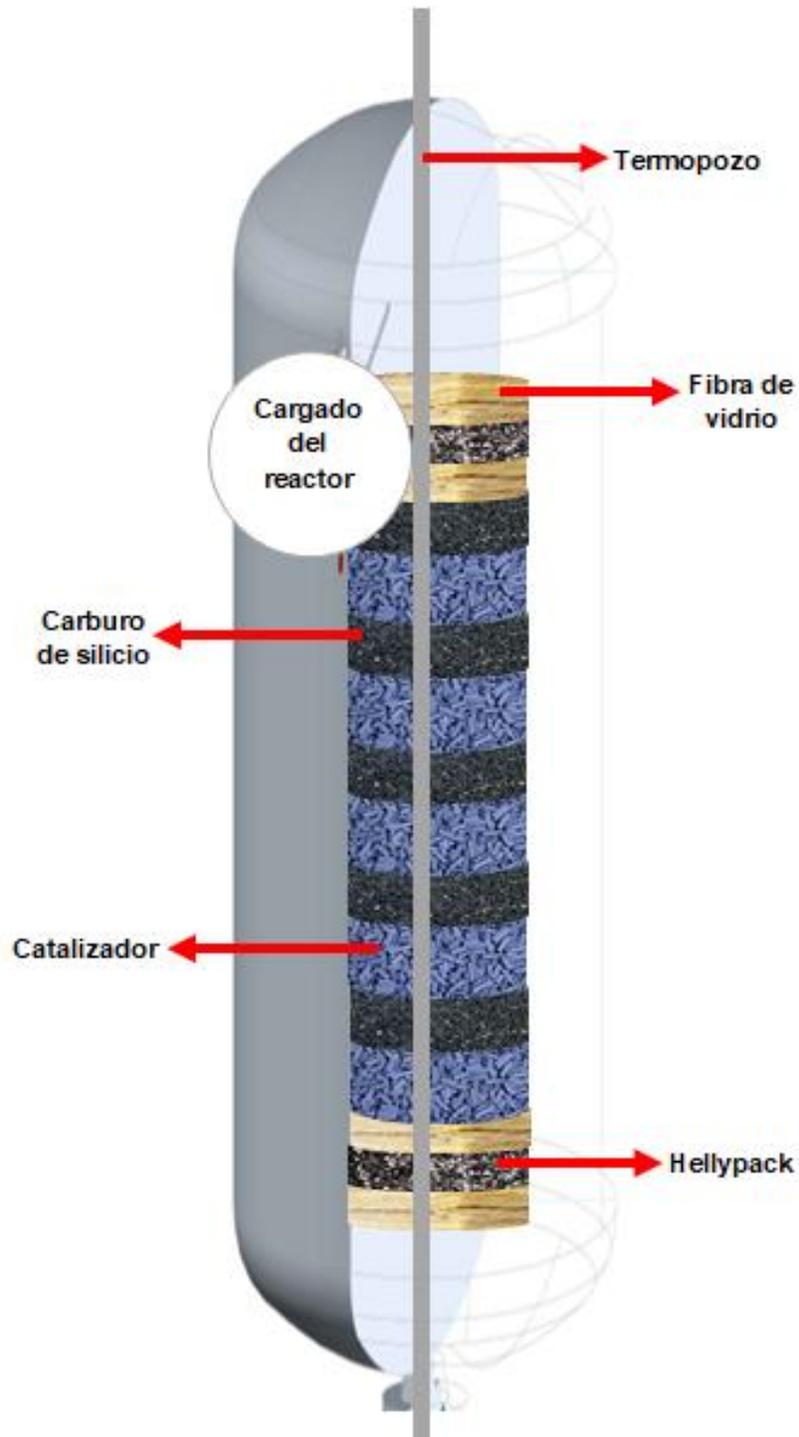


Figura 2.3 Cargado de catalizador en el reactor de planta piloto.

2.7 Activación del catalizador y arranque de la planta piloto

El arranque de la planta piloto incluyó las etapas de activación y estabilización del catalizador, las cuales se llevaron a cabo con base en los procedimientos establecidos por la compañía maquiladora del catalizador (Procedimientos y condiciones no incluidos en este trabajo de tesis por razones de confidencialidad).

El arranque de la planta piloto inició con pruebas de hermeticidad, eliminación de fugas, revisión del sistema de control y del correcto funcionamiento de los equipos principales y analizador de la corriente de gas de salida. Además, se verificó el correcto funcionamiento de las resistencias de calentamiento del reactor y de las válvulas de seguridad.

En seguida, se procedió a activar el catalizador con aumentos escalonados de temperatura a las condiciones establecidas de presión, LHSV, flujo de hidrógeno y mezcla de carga más un agente sulfhidrante durante el tiempo requerido.

Terminada la activación, se procedió a la estabilización del catalizador a fin de prepararlo para su ciclo de operación, manteniendo constantes la temperatura, presión, LHSV, flujo de hidrógeno y carga primaria durante el tiempo recomendado.

Cuando la etapa de estabilización terminó, el catalizador fue llevado a las condiciones de prueba establecidas en el diseño experimental.

2.8 Prueba experimental

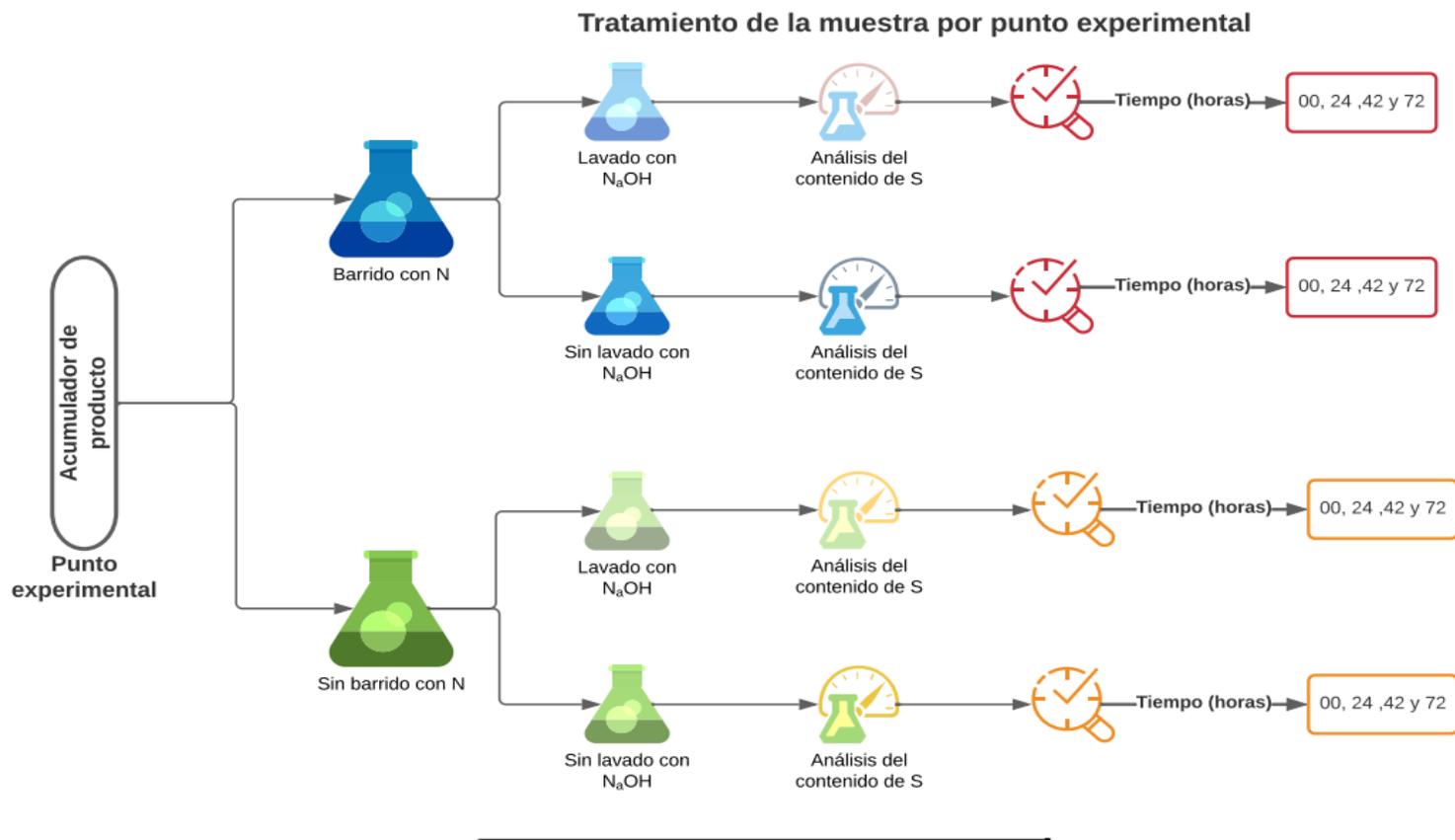
La prueba de desempeño catalítico se desarrolló con base en el diseño experimental y una operación continua de la planta piloto. Se consideró un mínimo de tres *balances* (Periodo de 4 a 8 horas a las mismas condiciones de operación), por punto experimental y un periodo de estabilización de 4 a 8 horas entre puntos experimentales. En cada balance se recuperó una muestra de producto hidrosulfurado, el cual fue el objeto de estudio de este trabajo.

2.9 Tratamiento del producto hidrodesulfurado

En la Figura 2.4 se describe el tratamiento de las muestras de producto hidrodesulfurado obtenidas de la prueba experimental realizada en planta piloto.

Para cada punto experimental se obtuvo aproximadamente 1 L de diésel hidrodesulfurado, el cual se dividió en dos frascos ámbar de 500 mL, el primero se sometió a un barrido con nitrógeno (CB) y el segundo se dejó sin barrer (SB). La muestra CB se dividió a su vez en dos fracciones de 250 mL, a una se le realizó un lavado con solución cáustica (CB-CL) y la otra permaneció sin lavar (CB-SL). La muestra SB se dividió también en dos fracciones de 250 mL, una se lavó con la solución cáustica (SB-CL) y la otra se dejó sin lavar (SB-SL).

Los productos tratados con base en el diseño experimental establecido para los factores del manejo del producto hidrodesulfurado fueron enviados a la determinación analítica de su contenido de azufre total, la cual fue la variable de respuesta considerada.



Variable independientes después del reactor:
 -Barrido con Nitrógeno
 -Lavado con solución caustica
 -Tiempo transcurrido después de recolectar la muestra

Figura 2.4 Tratamiento del producto hidrodesulfurado.

2.10 Metodología de determinación de azufre total

Es un método de prueba estándar para determinar el contenido de azufre en gasolina, diésel, turbosina, queroseno, biodiésel, mezclas de biodiésel y mezclas de gasolina y etanol mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X dispersiva de longitud de onda monocromática (ASTM D7039, 2015). Este método utiliza un haz monocromático de rayos X con una longitud de onda adecuada para excitar los electrones de azufre que se encuentran dentro de la muestra (Figura 2.5).

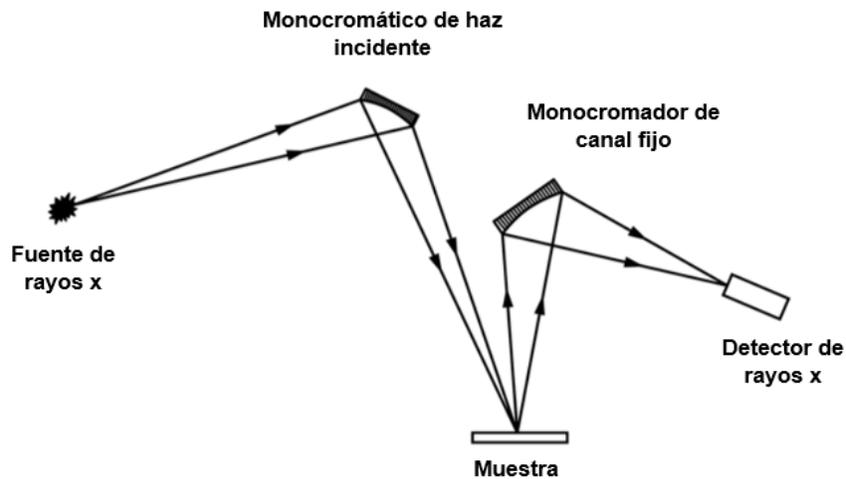


Figura 2.5 Método ASTM D7039 para determinar el contenido de azufre. (ASTM Internacional, 2021).

Los límites de detección de este método oscilan de 3.2 a 2,822 mg/kg de azufre total; tiene una medición precisa del contenido de azufre y un tiempo de análisis de 5 min.

2.10.1 Analizador de azufre.

La determinación del contenido de azufre con el método ASTM D7039 se realiza con el equipo Sindie Bench-Top (Figura 2.6). Este es un analizador para determinar el contenido de azufre total en bajas concentraciones, por lo que es el equipo recomendado para medir el contenido de azufre total en el diésel de ultra bajo azufre.

Este equipo usa tecnología monocromática WD XRF para cuantificar la concentración de azufre, con una técnica de medición directa y no requiere de un tratamiento previo de la muestra a analizar, ni tampoco se necesita de gas de arrastre o condiciones especiales del ambiente para su correcto funcionamiento.



Figura 2.6 Equipo de fluorescencia de rayos X (Sindie 7039) (Marroquín Sánchez, y otros, 2021).

Cuando se trabaja con este equipo debe haber precaución en el manejo de la muestra para evitar la evaporación de compuestos ligeros de azufre que pueden afectar el resultado. El procedimiento es el siguiente (ASTM D7039, 2015).

1. Usar guantes desechables para no contaminar la muestra.
2. Verificar la limpieza del equipo y no tocar la ventana para no afectar el resultado.
3. Tomar la muestra de producto hidrodesulfurado del frasco ámbar correspondiente y verterla en una copa de muestra, tapándola con una película *myler*. No tocar la película para obtener resultados confiables.
4. Colocar la copa de muestra de producto hidrodesulfurado en el equipo e iniciar el análisis. Cada prueba tarda alrededor de 5 min.

-
5. Al terminar el análisis, retirar la copa de muestra de producto hidrodesulfurado y verificar que el equipo quede limpio para la siguiente prueba.

Las copas de muestra de producto hidrodesulfurado pueden ser reutilizadas siempre y cuando estén completamente limpias y secas. La película *myler* no debe reutilizarse.

2.11 Reactivos y materiales

2.11.1 Solución de hidróxido de sodio (NaOH)

La solución cáustica permite eliminar por neutralización compuestos ligeros de azufre y el H₂S disuelto en el producto hidrodesulfurado. Para preparar la solución cáustica se utiliza:

- Hojuelas de NaOH
- Agua destilada
- Balanza analítica
- Vidrio de reloj
- Varilla de vidrio
- Matraz aforado
- Vaso de precipitado
- Recipiente de PVC o polietileno

El procedimiento de preparación de la solución cáustica es el siguiente (Marroquín Sánchez, y otros, 2021):

1. Pesar las hojuelas de NaOH en un vidrio de reloj y una balanza analítica.
2. Adicionar las hojuelas de NaOH a un vaso de precipitado con agua destilada.
3. Agitar la mezcla de NaOH y agua destilada con una varilla de vidrio, con cuidado para evitar un calentamiento excesivo de la solución.
4. A temperatura ambiente, agregar la solución cáustica a un matraz aforado.
5. Enjuagar el vaso de precipitado con agua destilada y verter en el matraz aforado.
6. Adicionar agua destilada al matraz aforado hasta completar la solución.
7. Verter en un recipiente de PVC o polietileno para almacenamiento.

2.11.2 Embudo de separación

El embudo de separación permite separar una sustancia de una disolución acuosa u orgánica (Figura 2.7) (Ansón Palacios, 2018). Es un proceso de extracción de una o varias sustancias desde una fase líquida inmiscible (Orgánica) con otra fase líquida (Acuosa).

El embudo de separación se utiliza para el lavado con solución cáustica de los productos hidrodesulfurados de planta piloto, cuando así se establece en el diseño experimental. El procedimiento de lavado es el siguiente (Marroquín Sánchez, y otros, 2021):

1. Agregar el producto líquido y la solución cáustica en una relación volumétrica 1:1, al embudo de separación.
2. Tapar el embudo y comenzar la agitación expulsando el gas cuando sea necesario.
3. En un soporte universal, colocar un anillo metálico para dejar reposar la mezcla por 30 min hasta observar la separación de las fases acuosa y orgánica.
4. Retirar la fase acuosa y desecharla en el recipiente de residuos.
5. Verter el producto hidrodesulfurado lavado en un frasco ámbar etiquetado.

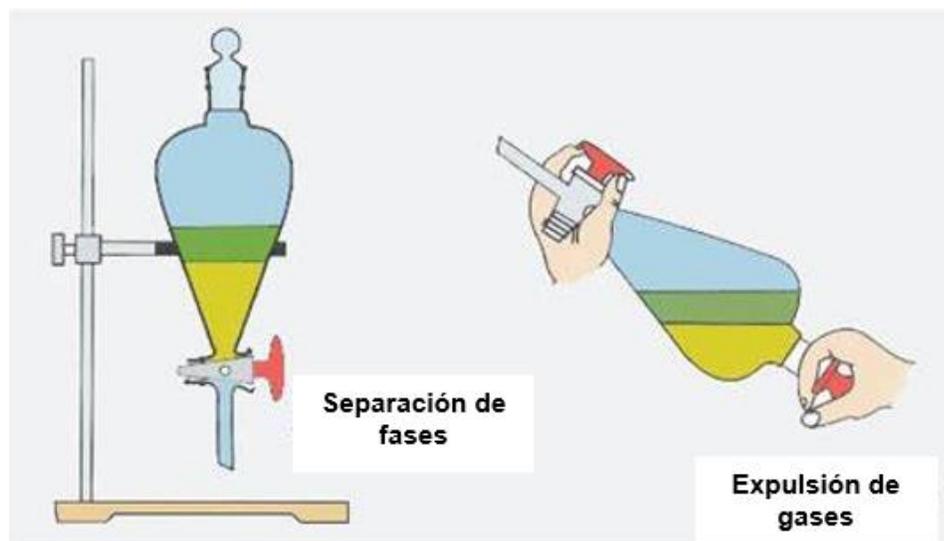


Figura 2.7 Embudo de separación para el lavado del producto hidrodesulfurado. (Ansón Palacios, 2018).

2.12 Análisis estadístico

La estadística descriptiva estudia las muestras de la población bajo estudio y establece los criterios de muestreo y las medidas que describen la tendencia central y el comportamiento de las variables. El número de muestras debe ser proporcional al tamaño de la población para que sean representativas en calidad y cantidad (Dixon & Massey, 1966).

En este trabajo de tesis se considera la totalidad de los resultados de azufre para ambos puntos experimentales en *diagramas de control* (Diagrama que representa una propiedad del sistema, medida o calculada a partir de una muestra de datos), los cuales constan de una *línea central* (Promedio de la propiedad bajo estudio), y *límites superior e inferior de control* (Promedio $\pm 1s$, $2s$ ó $3s$) (Montgomery & Hines, 1996).

El uso de diagramas de control mejora la visualización del comportamiento y tendencia de los resultados de azufre. Si todos los resultados de azufre están dentro de los límites de control establecidos entonces se asume que el proceso está bajo control, no se requiere ninguna acción correctiva y la respuesta observada muestra el fenómeno que ocurre. Para definir los límites de control es necesario calcular el promedio y desviación estándar.

Promedio (\bar{x})

Este parámetro tiene la tendencia a sesgarse o correrse hacia valores extremos y por lo tanto, no siempre representa fielmente el comportamiento de una variable. Sin embargo, es un parámetro con una definición algebraica que permite utilizarla en análisis más complejos y es útil siempre y cuando se utilice acompañada de una medida adecuada de variabilidad (Por ejemplo: desviación estándar). El valor promedio se calcula con la Ec. 2.1.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^K f_i(x_i)}{n} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde:

$\sum_{i=1}^K f_i(x_i)$: sumatoria de todos los resultados de azufre

n: número de resultados de azufre

Desviación estándar (s)

Este parámetro es una medida de la variación o dispersión de los datos. Una desviación estándar baja indica que la mayor parte de los datos tienden a agruparse cerca del valor promedio, mientras que una desviación estándar alta indica que los datos se extienden sobre un intervalo más amplio. La desviación estándar se calcula con la Ec. 2.2:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde:

x_i : resultado de azufre

\bar{x} : valor promedio

n: número de resultados de azufre

Para el caso de estudio, se establecen como límites de control: $\bar{x} \pm 2s$, a fin de que cuando menos el 95% de los resultados de azufre sean representativos, confiables y tengan una distribución normal para efectuar la discusión de resultados.

Capítulo 3. Análisis y discusión de resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del contenido de azufre del producto hidrodesulfurado de los dos puntos experimentales considerados, los resultados de la caracterización de las cargas y las condiciones de operación de la planta piloto.

3.1 Resultados del 1er punto experimental

3.1.1 Resultados de la caracterización de la carga A

En la Tabla 3.1 se muestran los resultados de los análisis físicos y químicos de la carga A procesada en el 1er punto experimental.

Tabla 3.1 Resultados de la caracterización de la carga A.

Propiedades físicas y químicas	Método	Carga A
Azufre (% peso)	ASTM D4294	0.890
Nitrógeno total (mg/kg)	ASTM D4629	79
Nitrógeno básico (mg/kg)	UOP 269	46
No. Bromo (g Br/100g)	ASTM D1159	2.7
Mono-Aromáticos (% peso)	ASTM D5186	18.4
Di-Aromáticos (% peso)		7.1
Tri-Aromáticos (% peso)		0.9
Aromáticos (% peso)		26.4
Gravedad específica 20/4°C	ASTM D1298	0.8246
Índice de Cetano	ASTM D976	51
Destilación ASTM (% vol.) (°C)	TIE	146
	10	197
	30	224
	50	251
	70	284
	90	327
	TFE	363

Se observa que el contenido de azufre es menor que el valor típico para el GLP (> 1% peso) y también valores bajos en los contenidos de nitrógeno, olefinas (No. Br y aromáticos totales), lo cual favorece la obtención de 15 mg/kg de azufre total en el producto. En el anexo C se incluye una descripción del método para estimar el contenido de olefinas.

Respecto a los análisis físicos en la Tabla 3.1 se observa consistencia entre la gravedad específica, índice de cetano y destilación ASTM D86, donde <10% vol., de destilado corresponde a compuestos refractarios de azufre (Temperatura de ebullición > 330 °C).

En suma, se confirma lo expresado en la sección 2.3 en el sentido de que la carga A es una mezcla de GLP, queroseno y turbosina que ofrece un grado refractario bajo-medio, con lo cual se cumple con lo requerido en el 1er punto experimental de procesar una carga que facilite primeramente la producción de diésel UBA y en combinación con las condiciones de operación de la planta piloto, promueva también la presencia de compuestos que favorezcan las reacciones de recombinación de olefinas.

3.1.2 Condiciones de operación del 1er punto experimental

Referente a las condiciones de operación de la planta piloto en el 1er punto experimental, se seleccionaron los valores incluidos en la Tabla 3.2 con base en los estudios reportados en bibliografía y los intervalos establecidos en la Tabla 2.7. Estas condiciones de operación cumplen con el escenario del 1er punto experimental de favorecer la ocurrencia de las reacciones de recombinación de olefinas: carga con bajo contenido de compuestos refractarios de azufre, alta temperatura de reacción, alta presión y bajo espacio velocidad.

Tabla 3.2 Condiciones de operación del 1er punto experimental.

Carga	A
Temperatura	365 °C
Presión	54 kg/cm ²
LHSV	1.6 h ⁻¹

El producto hidrodesulfurado del 1er punto experimental fue sometido a la secuencia de tratamiento definidas en la Figura 2.4, a fin de evaluar los efectos del barrido con nitrógeno, el lavado con solución cáustica y el tiempo transcurrido desde la recuperación de la muestra de producto obtenida de la planta piloto hasta la realización del análisis del contenido de azufre. Para pronta referencia, las muestras de producto hidrodesulfurado con los diferentes tratamientos se identificaron con las claves descritas en la sección 2.9.

3.1.3 Contenido promedio de azufre y límites de control del 1er punto experimental

En la Tabla 3.3 se incluyen los resultados del contenido promedio de azufre del producto, desviación estándar, límites de control y porcentajes de resultados que se ubican en ellos. Se observan efectos positivos del barrido con nitrógeno y lavado con solución cáustica en el contenido de azufre, disminuyendo de 763 (1-SB-SL) a 3 (1-SB-CL), 7 (1-CB-SL) y 5 mg/kg (1-CB-CL). Considerando que el 100% de los resultados de tres de las cuatro muestras se ubicaron en el intervalo definido por $\bar{x} \pm 2s$, se seleccionó esta opción para fijar los límites de control en las gráficas de resultados.

Tabla 3.3 Contenido promedio de azufre y límites de control del 1er punto experimental.

	1-SB-SL	%	1-SB-CL	%	1-CB-SL	%	1-CB-CL	%
\bar{x}	763		3		7		5	
s	92		3		1		0.2	
$\bar{x}+1s$	856		5		8		5.2	
$\bar{x}-1s$	671	62	-0.03	80	6	86	4.8	67
$\bar{x}+2s$	948		8		9		5.5	
$\bar{x}-2s$	579	100	-3	90	5	100	4.7	100
$\bar{x}+3s$	1040		11		10		5.7	
$\bar{x}-3s$	486	100	-5	100	4	100	4.5	100

A fin de evaluar por separado el efecto de cada uno de los factores de manejo del producto hidrodesulfurado y visualizar la dispersión y tendencias de los resultados de azufre, se discute cada una de las cuatro muestras del 1er punto experimental.

3.1.4 Producto hidrodesulfurado 1-SB-SL

En las Figuras 3.1 y 3.2 se presentan imágenes de las alícuotas analizadas a diferente hora del producto hidrodesulfurado del 1er punto experimental que no fue sometida ni al barrido con nitrógeno ni al lavado con solución cáustica (1-SB-SL).



Figura 3.1 Alícuotas del producto hidrodesulfurado sin barrido con nitrógeno y sin lavado con solución cáustica del 1er punto experimental (1-SB-SL) analizadas a las 0, 24, 48 y 72 horas.

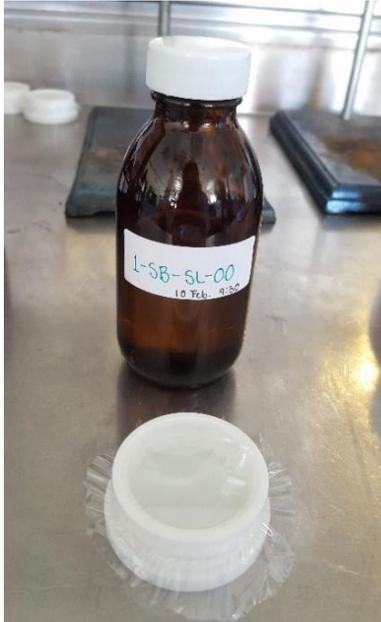


Figura 3.2 Copa con muestra del producto hidrodesulfurado sin barrido con nitrógeno y sin lavado con solución cáustica del 1er punto experimental (1-SB-SL-00).

En la Figura 3.3 se observa una tendencia ascendente en el contenido de azufre en función del tiempo transcurrido desde la obtención de la muestra de producto de la planta piloto. Los resultados se ubicaron en los límites de control $\bar{x} \pm 2s$ con un valor máximo de 912 mg/kg, un valor mínimo de 625 mg/kg y un intervalo de 287 mg/kg. La alta desviación estándar de estos resultados (92 mg/kg, Tabla 3.3) correspondió al alto nivel promedio de azufre detectado (763 mg/kg, Tabla 3.3). Considerando estos resultados se establece que:

- El incremento en el contenido de azufre fue generado por la recombinación de hidrocarburos ligeros insaturados (Olefinas) con el H_2S , los cuales permanecieron en la muestra por haber omitido el barrido con nitrógeno.
- La formación de compuestos ligeros de azufre (Mercaptanos, sulfuros, disulfuros y/o tiofenos), por recombinación y el consecuente incremento en el contenido de azufre, ocurrieron también porque se omitió el lavado con solución cáustica.
- La tendencia creciente de los resultados de azufre se debió al mayor tiempo de reacción para la formación de los compuestos ligeros de azufre por recombinación.

- El comportamiento oscilatorio de los resultados de azufre se asocia a la reversibilidad de algunas reacciones de recombinación.
- La omisión del barrido con nitrógeno y el lavado con solución acuosa de NaOH, así como, el tiempo transcurrido desde la obtención de la muestra hasta la realización del análisis determinaron el incremento en el contenido de azufre del producto.
- Con esta muestra de producto hidrodesulfurado sin barrido con nitrógeno y sin lavado con solución acuosa de NaOH se determinó el efecto del tiempo transcurrido desde su recuperación en la planta piloto hasta la realización del análisis de azufre.

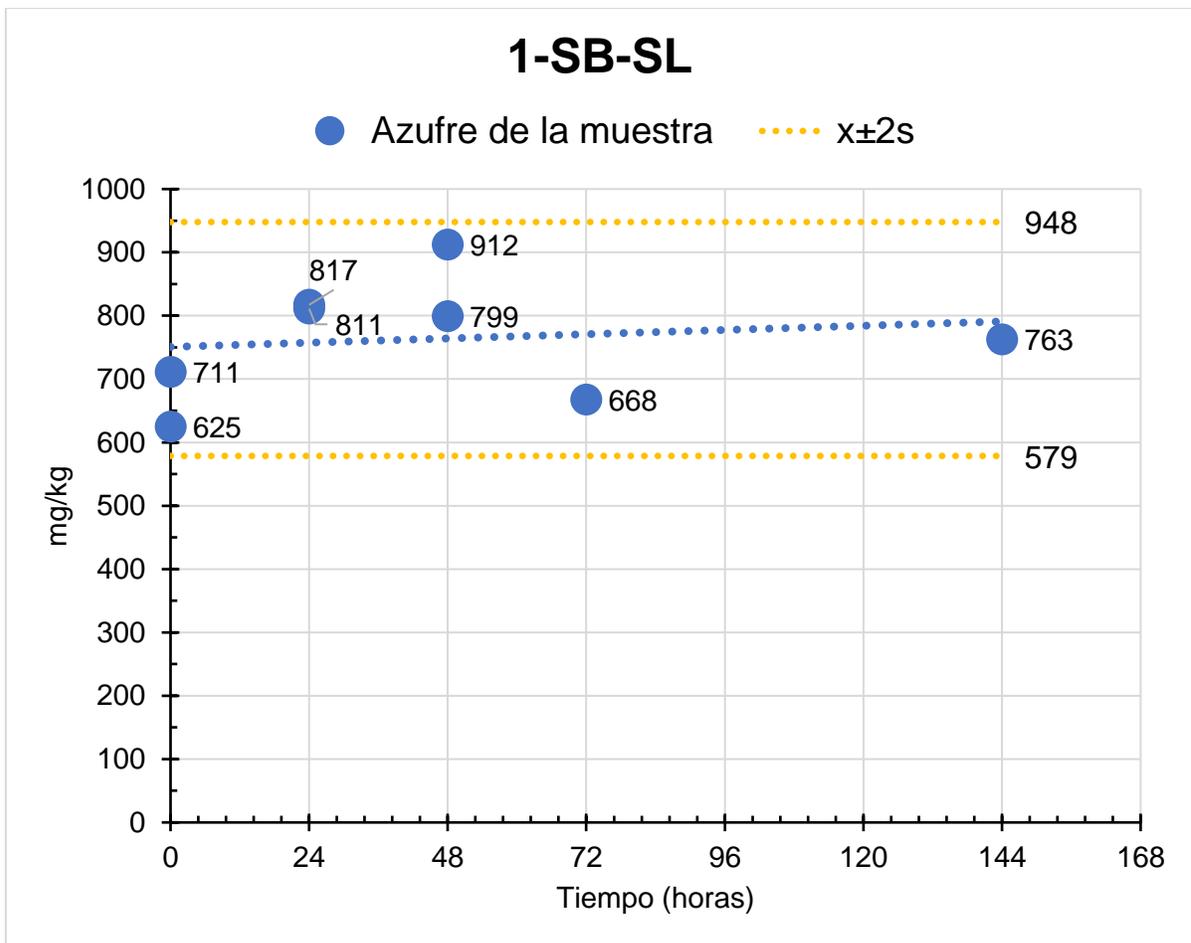


Figura 3.3 Azufre del producto hidrodesulfurado en función del tiempo transcurrido desde su obtención de la planta piloto hasta su análisis. Muestra sin barrido y sin lavado (1-SB-SL) del 1er punto experimental.

3.1.5 Producto hidrodesulfurado 1-SB-CL

En la Figura 3.4 se muestra una imagen del lavado de la muestra de producto hidrodesulfurado sin barrido con nitrógeno y la fase acuosa (Inferior) y orgánica (Superior); en la Figura 3.5, las alícuotas analizadas a diferente hora después del lavado.

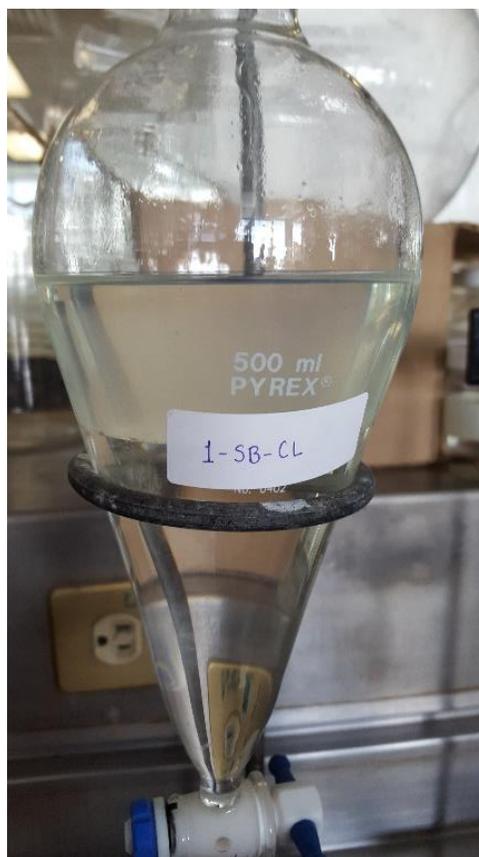


Figura 3.4 Lavado del producto hidrodesulfurado sin barrido con nitrógeno del 1er punto experimental (1-SB-CL).



Figura 3.5 Alícuotas del producto hidrodesulfurado sin barrido con nitrógeno, pero lavado con solución cáustica del 1er punto experimental (1-SB-CL) analizadas a las 0, 24, 48 y 72 horas después del lavado.

En la Figura 3.6 se presentan los resultados del contenido de azufre de la muestra de producto hidrodesulfurado que no fue sometida al barrido con nitrógeno pero que, si fue lavada con la solución cáustica y después, analizada a diferente hora. Se observa una tendencia ascendente pero una menor desviación estándar respecto a la muestra 1-SB-SL (3 vs 92 mg/kg, Tabla 3.3). La mayoría de los valores se ubicaron en los límites de control de $\bar{x} \pm 2s$, con un valor máximo de 8.3 mg/kg, un valor mínimo de 0.7 mg/kg para un rango de 7.6 mg/kg. Comparando los resultados de las muestras 1-SB-SL y 1-SB-CL (Tabla 3.3), se observa una diferencia en los valores promedio de 760 mg/kg, la cual es atribuida por completo al efecto positivo en el contenido de azufre del producto generado por el lavado con solución cáustica al que fue sometida la muestra 1-SB-CL. Es decir,

- El lavado con solución cáustica extrae un alto porcentaje de los compuestos precursores y H_2S disuelto en la fase líquida del producto hidrodesulfurado, con lo cual se evitan reacciones de recombinación y en consecuencia, se reducen la desviación estándar (Mayor estabilidad de la muestra: 3 (1-SB-CL) vs 92 (1-SB-SL) mg/kg, Tabla 3.3) y los incrementos de los resultados de azufre del producto.

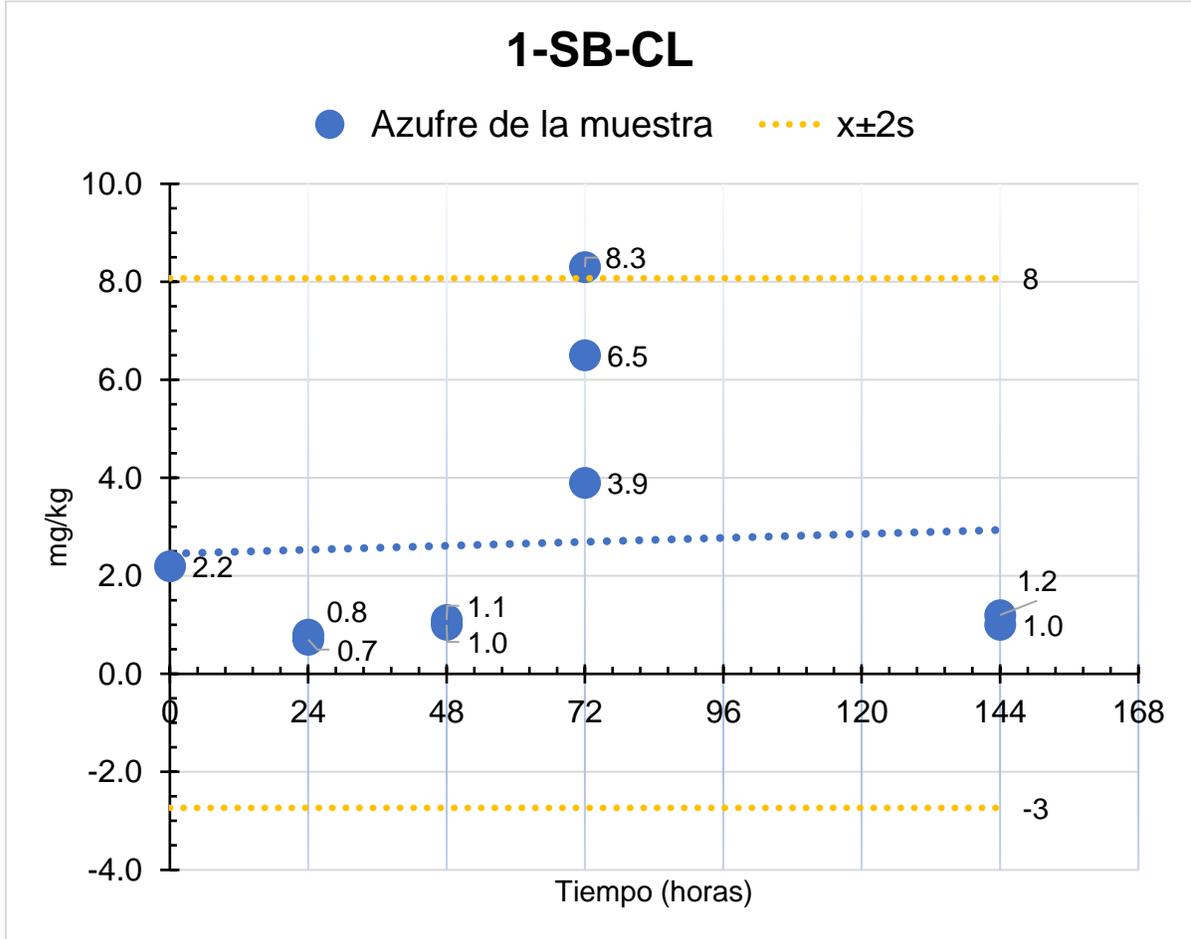


Figura 3.6 Azufre del producto hidrodesulfurado en función del tiempo transcurrido desde el lavado con solución cáustica. Muestra sin barrido y con lavado (1-SB-CL) del 1er punto experimental.

3.1.6 Producto hidrodesulfurado 1-CB-SL

En la Figura 3.7 se muestra una imagen de las alícuotas analizadas a diferente hora del producto barrido con nitrógeno pero que no fue lavado con solución cáustica.



Figura 3.7 Alícuotas del producto hidrodesulfurado barrido con nitrógeno pero sin lavado con solución cáustica del 1er punto experimental (1-CB-SL) analizadas a las 0, 24, 48 y 72 horas después del barrido.

En la Figura 3.8 se muestran los resultados del contenido de azufre de la muestra de producto hidrodesulfurado que fue sometida al barrido con nitrógeno pero que no fue lavada con la solución acuosa de NaOH y después, analizada a diferente hora. Se observa una tendencia creciente en función del tiempo, donde los resultados de azufre se ubicaron en los límites de control $\bar{x} \pm 2s$, con un valor máximo de 8.5 mg/kg, un valor mínimo de 6.0 mg/kg para un rango de 2.5 mg/kg. El contenido promedio de azufre de la muestra 1-CB-SL fue mayor que el de la muestra 1-SB-CL (7 vs 3 mg/kg, Tabla 3.3) pero con una menor desviación estándar (1 vs 3 mg/kg, respectivamente, Tabla 3.3). Asimismo, se presentaron diferencias de 756 y 91 mg/kg entre los valores promedio y desviación estándar, respectivamente de las muestras 1-SB-SL y 1-CB-SL (Tabla 3.3). Es decir,

- La similitud entre los valores promedio de azufre de las muestras 1-SB-CL y 1-CB-SL (Tabla 3.3) confirma el efecto similar generado por el barrido con nitrógeno y el lavado con solución acuosa de NaOH del producto hidrodesulfurado.

- El barrido con nitrógeno es una buena opción como lo es lavado con la solución caústica para extraer del producto hidrodesulfurado los compuestos precursores de la recombinación y es una buena alternativa cuando por alguna razón no se puede efectuar el lavado con solución acuosa de NaOH.

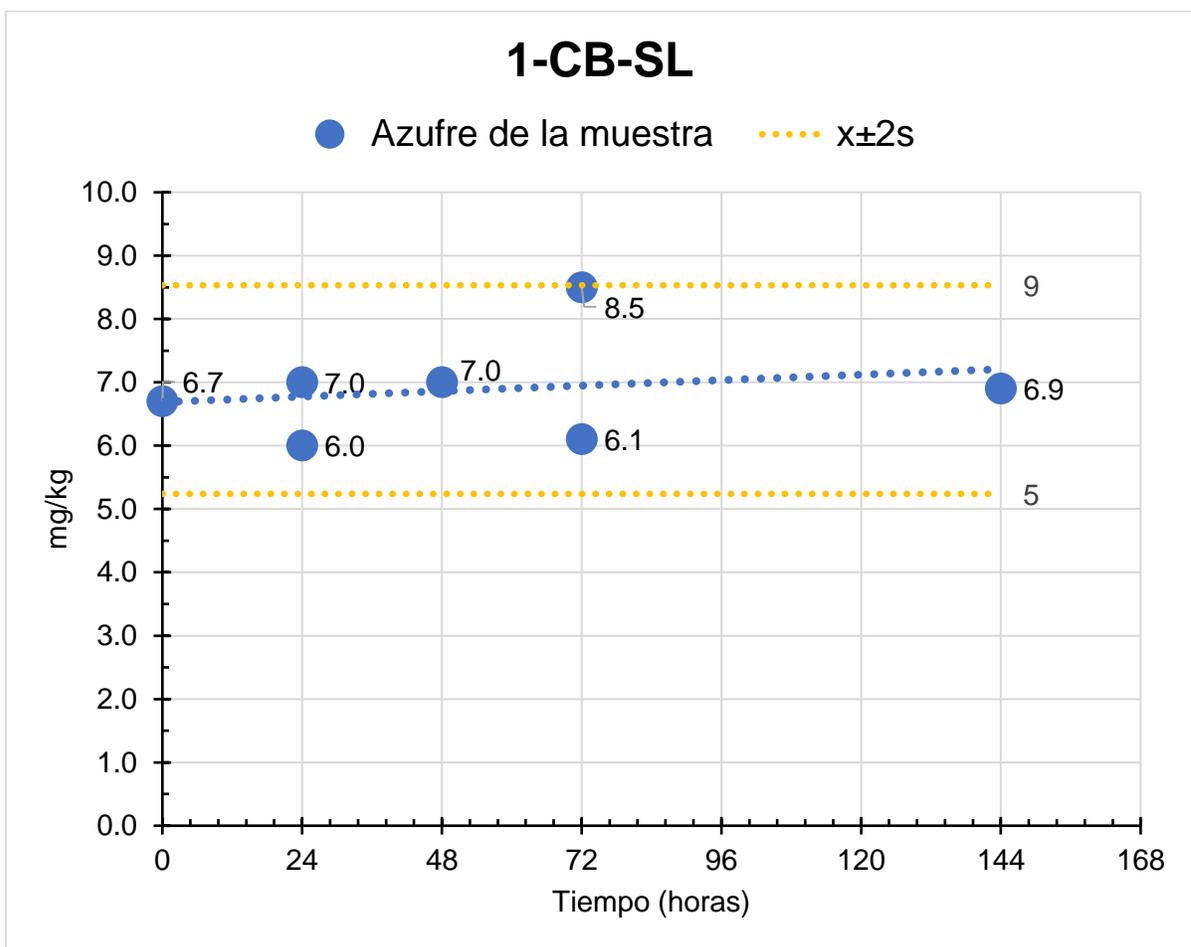


Figura 3.8 Azufre del producto hidrodesulfurado en función del tiempo transcurrido desde el barrido con nitrógeno. Muestra con barrido y sin lavado (1-CB-SL) del 1er punto experimental.

3.1.7 Producto hidrodesulfurado 1-CB-CL

En la Figura 3.9, una imagen del lavado de la muestra del producto hidrodesulfurado barrido con nitrógeno y la fase acuosa (Inferior) y orgánica (Superior); en la Figura 3.10, una imagen de las alícuotas analizadas a diferente hora después del barrido y lavado.



Figura 3.9 Lavado del producto hidrodesulfurado con barrido con nitrógeno del 1er punto experimental (1-CB-CL).



Figura 3.10 Alícuotas del producto hidrodesulfurado barrido con nitrógeno y lavado con solución cáustica del 1er punto experimental (1-CB-CL) analizadas a las 0, 24, 48 y 72 horas después del barrido y lavado.

En la Figura 3.11 se presentan los resultados del contenido de azufre de la muestra de producto hidrodesulfurado que fue sometida al barrido con nitrógeno y al lavado con la solución cáustica y después, analizada a diferente hora. Se observa que los resultados de azufre se ubicaron en los límites de control $\bar{x} \pm 2s$, con una tendencia creciente en función del tiempo, un valor máximo de 5.4 mg/kg, un valor mínimo de 4.9 mg/kg para un rango de 0.5 mg/kg. El contenido promedio de azufre de la muestra 1-CB-CL (5 mg/kg, Tabla 3.3) se ubicó entre los valores promedio de las muestras 1-SB-CL (3 mg/kg, Tabla 3.3) y 1-CB-SL (7 mg/kg, Tabla 3.3) aunque presentó la menor desviación estándar entre estas muestras (0.2 vs 3 y 1 mg/kg, respectivamente). Es decir,

- Realizar únicamente el lavado con solución cáustica de la muestra de producto permite obtener el contenido promedio de azufre más bajo pero con la más alta desviación estándar de las muestras con al menos uno de los tratamientos.
- Efectuar solamente el barrido con nitrógeno de la muestra de producto permite lograr una menor desviación estándar que la muestra a la cual solo se le realizó el lavado con solución acuosa de NaOH pero presenta el contenido promedio de azufre más alto de las muestras con al menos uno de los tratamientos.
- En caso de realizar el barrido con nitrógeno y el lavado con solución cáustica de la muestra de producto se obtiene la más baja desviación estándar pero un contenido promedio de azufre intermedio de las muestras con al menos uno de los tratamientos.
- Las diferencias en los contenidos promedio de azufre y desviación estándar de las muestras 1-SB-CL, 1-CB-SL y 1-CB-CL son mínimas en la práctica, por lo que es innecesario efectuar los dos tratamientos. Llevar a cabo solamente el lavado con solución cáustica es la mejor opción para optimizar recursos y tiempo.

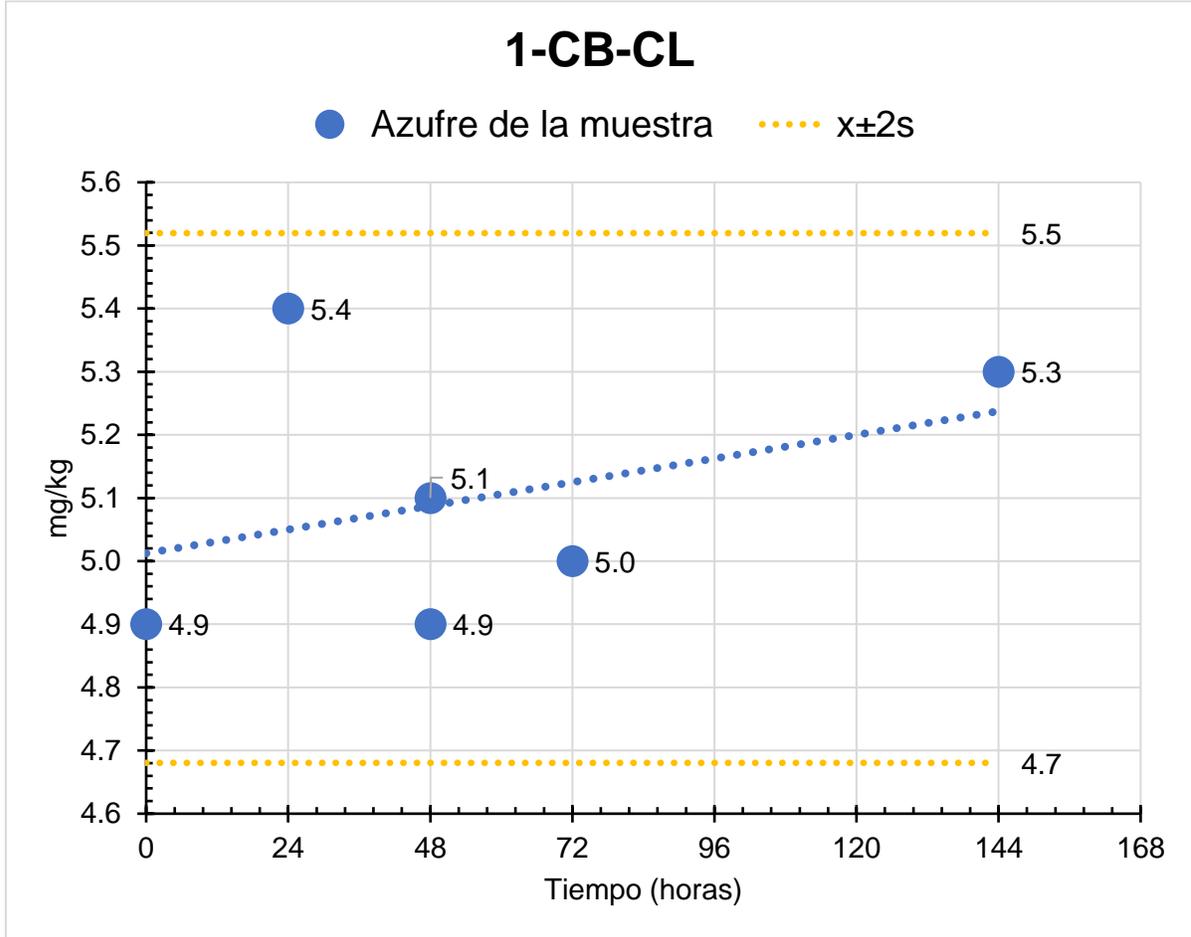


Figura 3.11 Azufre del producto hidrodesulfurado en función del tiempo transcurrido desde su barrido con nitrógeno y lavado con solución cáustica. Muestra con barrido y con lavado (1-CB-CL) del 1er punto experimental.

Resumiendo:

- Omitir el barrido con nitrógeno y el lavado con solución acuosa de NaOH (1-SB-SL) permite la presencia de hidrocarburos insaturados (Olefinas) en el producto líquido que reaccionan con el H₂S disuelto en el mismo, formándose compuestos ligeros de azufre (Mercaptanos, sulfuros, disulfuros y/o tiofenos) por recombinación y generándose diferencias notables respecto a las muestras a las que se les realizó al menos uno de los tratamientos (1-SB-CL, 1-CB-SL y 1-CB-CL) (Figura 3.12).

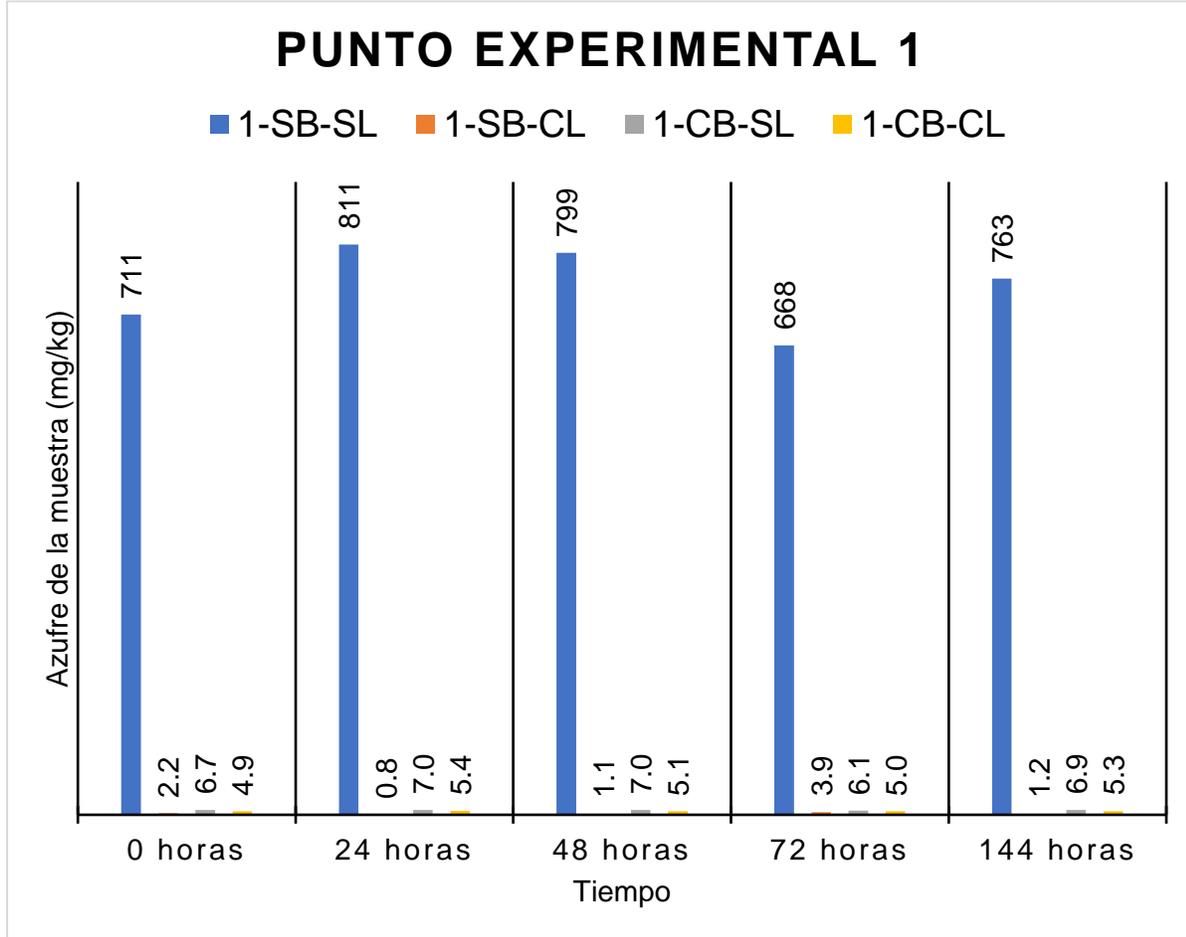


Figura 3.12 Azufre promedio del producto hidrodesulfurado en función del tiempo transcurrido desde su obtención de la planta piloto. Muestras sin y con tratamiento del 1er punto experimental.

- Barrer la muestra con producto y/o lavarla con solución cáustica (1-SB-CL, 1-CB-SL y 1-CB-CL), evita la formación de compuestos ligeros de azufre por recombinación, lográndose niveles de azufre menores a 8 mg/kg, con lo cual se cumple con el valor de especificación para el diésel UBA (< 15 mg/kg) (Figura 3.13).

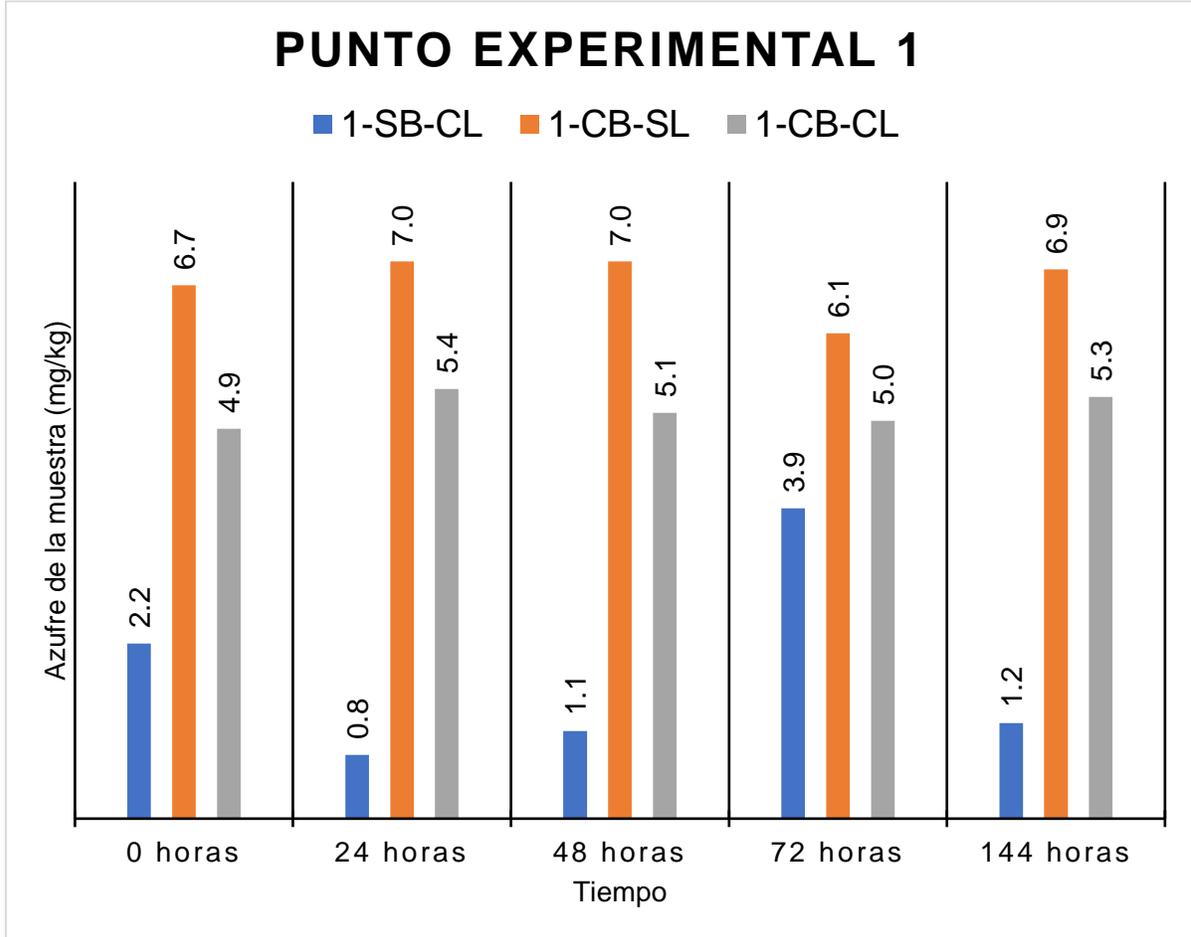


Figura 3.13 Azufre promedio del producto hidrodesulfurado en función del tiempo transcurrido desde su obtención de la planta piloto. Muestras con tratamiento del 1er punto experimental.

- Las observaciones del 1er punto experimental, donde el producto hidrodesulfurado se obtuvo a condiciones de reacción favorables para la presencia de compuestos que promueven las reacciones de recombinación (H_2S , Olefinas) se prueban en el 2º punto experimental, donde las condiciones de reacción generan concentraciones menores de los compuestos precursores de la reacción de recombinación.

3.2 Resultados del 2º punto experimental

3.2.1 Resultados de la caracterización de la carga B

En la Tabla 3.4 se incluyen los resultados de la caracterización física y química de la carga B procesada en el 2º punto experimental. Se observan valores típicos del GLP en los contenidos de azufre, nitrógeno, olefinas y aromáticos totales en el Anexo C se incluye una descripción del método para estimar el contenido de olefinas, que obstaculizan la obtención de 15 mg/kg de azufre en el producto hidrodesulfurado. En estas propiedades se detectaron niveles mayores que los observados en la carga A (Tabla 3.1).

Tabla 3.4 Resultados de la caracterización de la carga B.

Propiedades físicas y químicas		Método	Carga B
Azufre (% peso)		ASTM D4294	1.203
Nitrógeno (mg/kg)		ASTM D4629	152
Nitrógeno básico (mg/kg)		UOP 269	71
No. Bromo (g Br/100g)		ASTM D1159	3.2
Mono-Aromáticos (% peso)		ASTM D5186	17.9
Di-Aromáticos (% peso)			9.2
Tri-Aromáticos (% peso)			1.6
Aromáticos (% peso)			28.7
Gravedad específica 20/4°C		ASTM D1298	0.8427
Índice de Cetano		ASTM D976	52
Destilación ASTM (% vol.) (°C)	TIE	ASTM D86	200
	10		244
	30		265
	50		282
	70		303
	90		342
	TFE		383

Respecto a los análisis físicos, la gravedad específica es consistente con el índice de cetano y la destilación ASTM D86, donde se observa que alrededor de un 15% vol., de destilado corresponde a compuestos refractarios de azufre (< 10% vol., para la carga A (Tabla 3.1)). La alta temperatura final de ebullición refleja la presencia en la carga B de compuestos de azufre pesados, con un alto grado refractario (383°C vs 363°C de la carga A (Tabla 3.1)).

Se confirma lo expuesto en la sección 2.3 de que la carga B es una mezcla de GLP, queroseno y turbosina que ofrece un grado refractario medio-alto, cumpliendo así con lo requerido en el 2º punto experimental de procesar una carga que dificulte la producción de diésel UBA y, en sinergia con las condiciones de operación de la planta piloto, desfavorezca la generación de compuestos que promueven reacciones de recombinación.

3.2.2 Condiciones de operación del 2º punto experimental

Las condiciones de operación de la planta piloto en el 2º punto experimental se incluyen en la Tabla 3.5, las cuales fueron seleccionadas con base en los estudios reportados en bibliografía y los intervalos establecidos en la Tabla 2.7. Estas condiciones de operación satisfacen el escenario del 2º punto experimental donde se desfavorece la generación de compuestos que promueven las reacciones de recombinación de olefinas: carga con alto contenido de compuestos refractarios de azufre, baja temperatura de reacción, baja presión y alto espacio velocidad. Respecto de las condiciones del 1er punto experimental (Tabla 3.2) se tienen diferencias de -20°C en la temperatura de reacción (345 vs 365 °C), -8 kg/cm² de presión (46 vs 54 kg/cm²) y +0.4 h⁻¹ de LHSV (2.0 vs 1.6 h⁻¹).

Tabla 3.5 Condiciones de operación del 2º punto experimental.

Carga	B
Temperatura	345°C
Presión	46 kg/cm ²
LHSV	2.0 h ⁻¹

El producto hidrodesulfurado del 2º punto experimental se sometió a la secuencia de tratamiento establecida en la Figura 2.4, para evaluar los efectos del barrido con nitrógeno, el lavado con solución cáustica y el tiempo transcurrido desde la recuperación de la muestra de producto obtenida de la planta piloto hasta la realización del análisis del contenido de azufre. Análogamente a lo realizado en el 1er punto experimental, las muestras de producto con los diferentes tratamientos se identificaron con las claves citadas en la sección 2.9.

3.2.3 Contenido promedio de azufre y límites de control del 2º punto experimental

En la Tabla 3.6 se muestran los resultados del contenido promedio de azufre del producto hidrodesulfurado, desviación estándar, límites de control y porcentajes de resultados que se ubican dentro de éstos. Se observan reducciones en el contenido de azufre por efecto del barrido con nitrógeno y lavado con solución cáustica, disminuyendo de 1,092 (2-SB-SL) a 389 (2-SB-CL), y 396 mg/kg (2-CB-SL y 2-CB-CL).

Tabla 3.6 Contenido promedio de azufre y límites de control del 2º punto experimental.

	2-SB-SL	%	2-SB-CL	%	2-CB-SL	%	2-CB-CL	%
\bar{x}	1092		389		396		396	
s	249		8		10		6	
$\bar{x}+1s$	1341		397		406		402	
$\bar{x}-1s$	843	66	381	73	382	66	390	55
$\bar{x}+2s$	1590		404		416		408	
$\bar{x}-2s$	593	100	374	100	376	100	384	100
$\bar{x}+3s$	1839		412		426		413	
$\bar{x}-3s$	344	100	366	100	366	100	379	100

A diferencia del 1er punto experimental (Tabla 3.3), se observa que en el 2º punto experimental no se obtuvo diésel con menos de 15 mg/kg; el nivel detectado de azufre fue más alto, lo cual es lo esperado si se toma en cuenta el mayor grado refractario de la carga B y las condiciones de operación menos severas. Por otra parte, puesto que el 100% de los

resultados de las cuatro muestras se ubicaron en el intervalo de $\bar{x} \pm 2s$, se seleccionó esta opción para fijar los límites de control en las gráficas de resultados.

A fin de evaluar en forma independiente el efecto de cada uno de los factores de manejo del producto hidrodesulfurado y observar la dispersión y tendencias de los resultados de azufre, se discute cada una de las cuatro muestras del 2º punto experimental.

3.2.4 Producto hidrodesulfurado 2-SB-SL

En las Figuras 3.14 y 3.15 se muestran imágenes de las alícuotas analizadas a diferente hora del producto hidrodesulfurado del 2º punto experimental que no fue sometida ni al barrido con nitrógeno ni al lavado con solución cáustica (2-SB-SL).

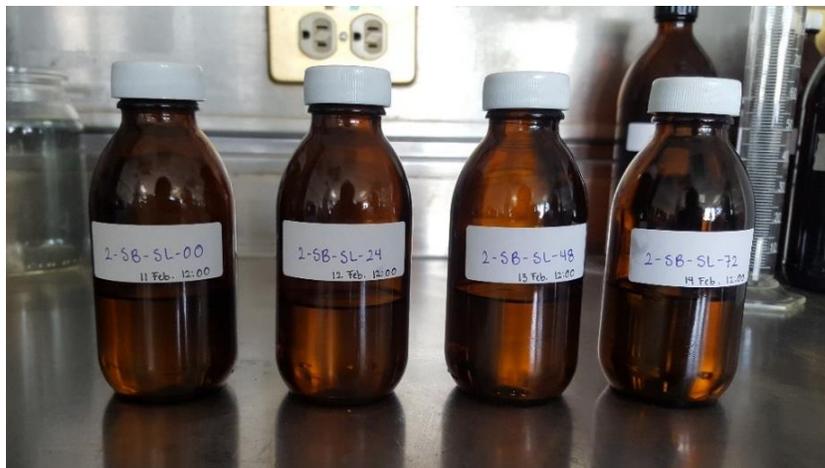


Figura 3.14 Alícuotas del producto hidrodesulfurado sin barrido con nitrógeno y sin lavado con solución cáustica del 2º punto experimental (2-SB-SL) analizadas a las 0, 24, 48 y 72 horas.

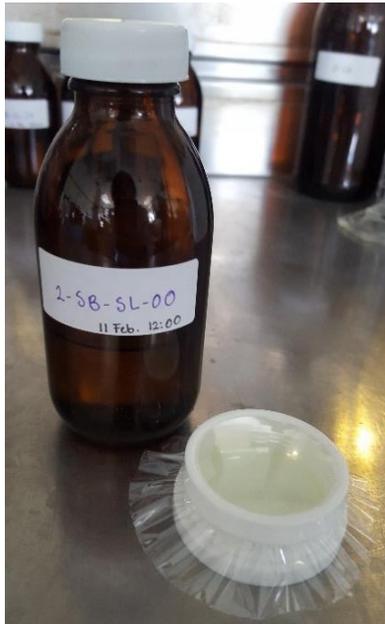


Figura 3.15 Copa con muestra del producto hidrodesulfurado sin barrido con nitrógeno y sin lavado con solución cáustica del 2° punto experimental (2-SB-SL-00).

En la Figura 3.16 se observa una tendencia descendente en el contenido de azufre en función del tiempo transcurrido desde la obtención de la muestra de producto de la planta piloto. Los resultados se ubicaron en los límites de control $\bar{x} \pm 2s$ con un valor máximo de 1,378 mg/kg, un valor mínimo de 684 mg/kg para un rango de 694 mg/kg. La alta desviación estándar (249 mg/kg, Tabla 3.6) correspondió al alto contenido promedio de azufre detectado (1,092 mg/kg, Tabla 3.6). Con base en lo anterior, se establece que:

- La disminución paulatina de los resultados de azufre se debió a la desorción y pérdida paulatina de H_2S y otros compuestos ligeros de azufre cada vez que el recipiente fue abierto para recuperar una alícuota para el análisis de azufre.
- El contenido de azufre se mantuvo en un nivel relativamente alto debido al grado medio de hidrotratamiento de la carga B y a la presencia de hidrocarburos insaturados susceptibles de reaccionar con el H_2S que permanecieron en la muestra por haber omitido el barrido con nitrógeno y el lavado con solución cáustica.

- Análogamente al caso de la muestra 1-SB-SL, el barrido con nitrógeno, el lavado con solución cáustica y el tiempo transcurrido desde la obtención de la muestra hasta el análisis determinaron las variaciones en el contenido de azufre del producto.
- Con esta muestra de producto hidrodesulfurado sin barrido con nitrógeno y sin lavado con solución cáustica se determinó el efecto del tiempo transcurrido desde su recuperación en la planta piloto hasta la realización del análisis de azufre.

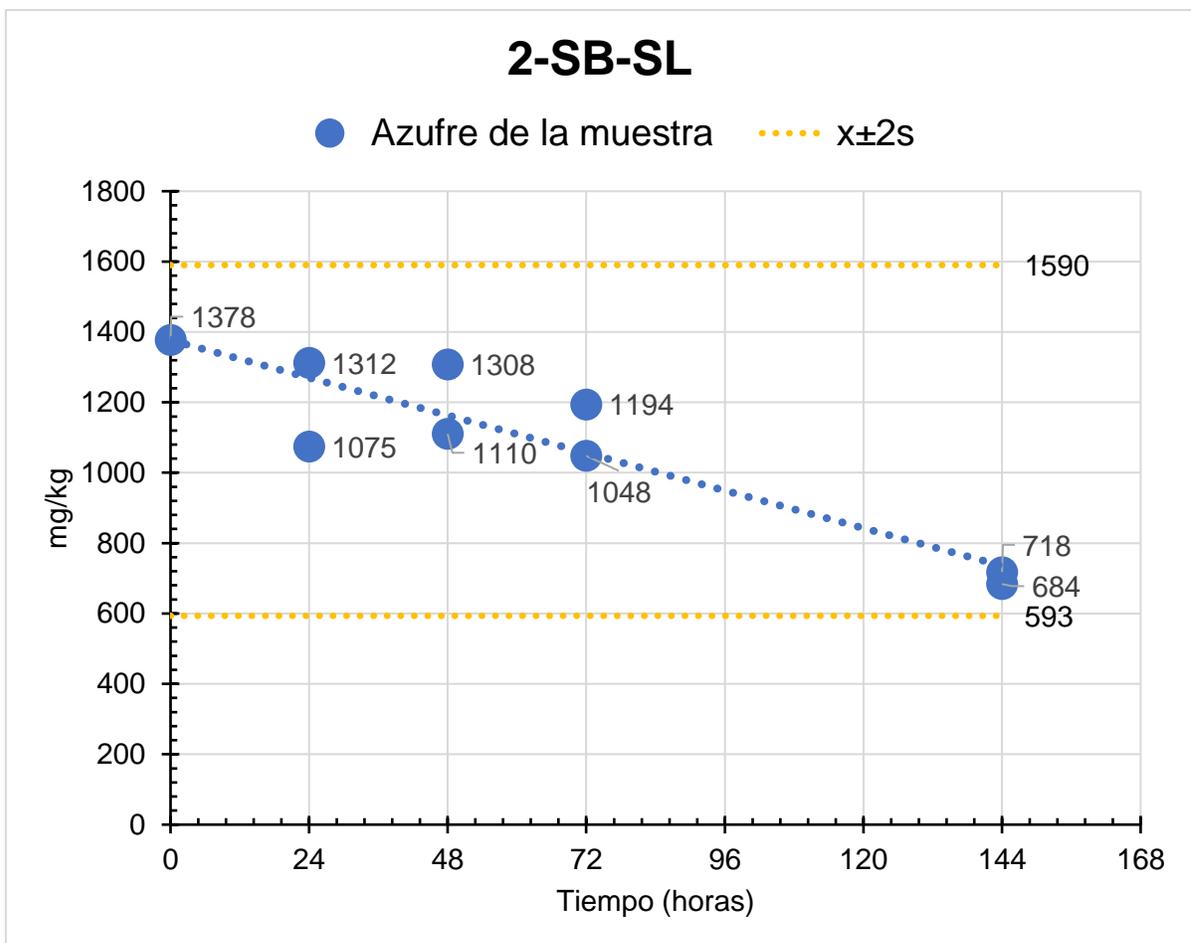


Figura 3.16 Azufre del producto hidrodesulfurado en función del tiempo transcurrido desde su obtención de la planta piloto hasta su análisis. Muestra sin barrido y sin lavado (2-SB-SL) del 2º punto experimental.

3.2.5 Producto hidrodesulfurado 2-SB-CL

En la Figura 3.17 se incluyen imágenes del producto hidrodesulfurado sin barrido con nitrógeno y lavado con solución cáustica, al inicio (I) y final (II), con las fases orgánica (Superior) y acuosa (Inferior); en la Figura 3.18, se muestra una imagen de las alícuotas analizadas a diferente hora después del lavado.

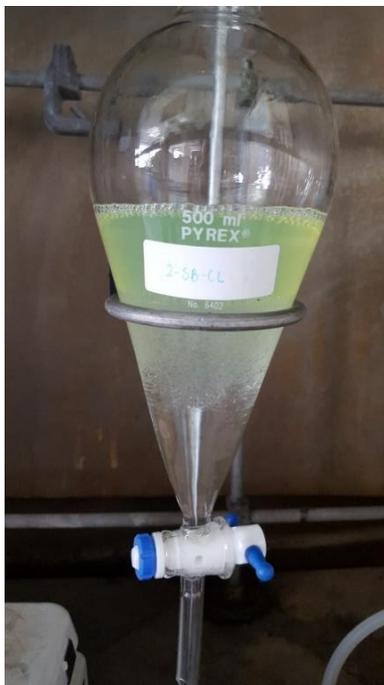


Figura 3.17 I



Figura 3.17 II

Figura 3.17 Lavado del producto hidrodesulfurado sin barrido con nitrógeno del 2º punto experimental (2-SB-CL).



Figura 3.18 Alícuotas del producto hidrodesulfurado sin barrido con nitrógeno pero lavado con solución cáustica del 2° punto experimental (2-SB-CL) analizadas a las 0, 24, 48 y 72 horas después del lavado.

En la Figura 3.19 se presentan los resultados del contenido de azufre de la muestra de producto hidrodesulfurado que no fue sometida al barrido con nitrógeno pero que si fue lavada con la solución cáustica y después, analizada a diferente hora. Se observa una tendencia descendente pero una menor desviación estándar respecto a la muestra 2-SB-SL (8 vs 249 mg/kg, Tabla 3.6). Los valores se ubicaron en los límites de control de $\bar{X} \pm 2s$, con un valor máximo de 402 mg/kg, un valor mínimo de 380 mg/kg para un rango de 22 mg/kg. Comparando los resultados de las muestras 2-SB-SL y 2-SB-CL (Tabla 3.6), se obtuvo una diferencia en los valores promedio de 703 mg/kg. Al igual que en el caso de la muestra 1-SB-CL, esta diferencia se debe al efecto positivo en el contenido de azufre del producto causado por el lavado con solución cáustica al que se sometió la muestra 2-SB-CL. Es decir:

- Considerando que el lavado del producto hidrodesulfurado con solución cáustica disminuyó el contenido de azufre en 760 mg/kg en la muestra 1-SB-CL (Tabla 3.3) y en 703 mg/kg en la muestra 2-SB-CL (Tabla 3.6), se deduce que este tratamiento es

necesario, independientemente de si el producto hidrodesulfurado es de ultra bajo azufre (< 15 mg/kg) o lo es de bajo azufre (< 500 mg/kg).

- La disminución a 703 mg/kg en el contenido de azufre del producto sin barrer, pero lavado con la solución cáustica demuestra implícitamente la formación de compuestos ligeros de azufre (Mercaptanos, sulfuros, disulfuros y/o tiofenos) aun cuando el tipo de carga y las condiciones de operación de la planta piloto desfavorezcan la generación de compuestos precursores de la recombinación.
- El lavado del producto hidrodesulfurado con solución cáustica elimina compuestos ligeros de azufre, pero no compuestos refractarios como el 4,6-dimetil dibenzotiofeno. Esta observación se basa en los contenidos promedio de azufre de las muestras 2-SB-SL (1,092 mg/kg) y 2-SB-CL (389 mg/kg) incluidos en la Tabla 3.6.
- El lavado del producto hidrodesulfurado con solución acuosa de NaOH remueve un alto porcentaje de compuestos precursores y H₂S disuelto, evitando así reacciones de recombinación y consecuentemente, reduciendo la desviación estándar (Mayor estabilidad de la muestra: 8 (2-SB-CL) vs 249 (2-SB-SL) mg/kg, Tabla 3.6) y los incrementos en el contenido de azufre del producto.

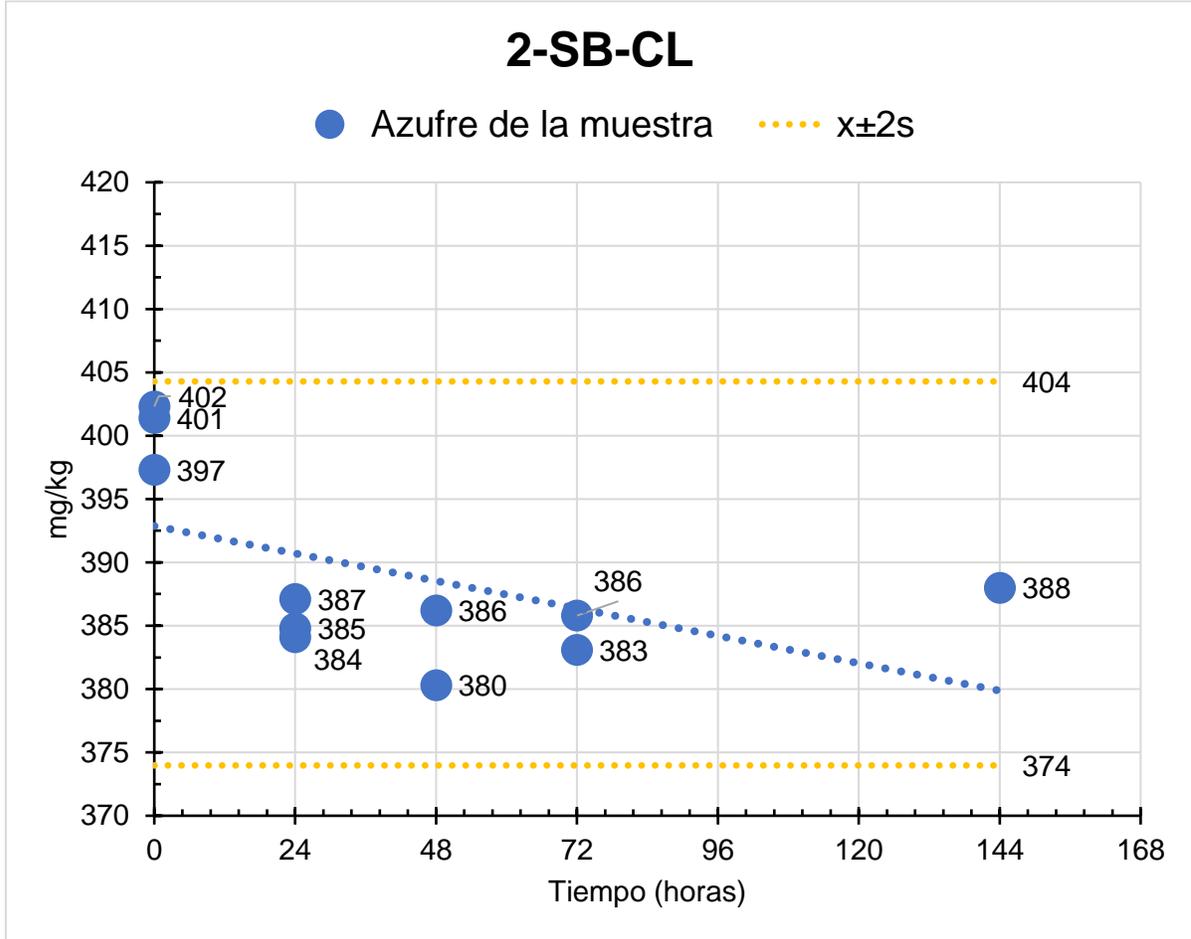


Figura 3.19 Azufre del producto hidrodesulfurado en función del tiempo transcurrido desde el lavado del producto con solución cáustica. Muestra sin barrido y con lavado (2-SB-CL) del 2° punto experimental.

3.2.6 Producto hidrodesulfurado 2-CB-SL

En la Figura 3.20 se muestra una imagen de las alícuotas analizadas a diferente hora del producto hidrodesulfurado sometido únicamente a un barrido con nitrógeno.



Figura 3.20 Alícuotas del producto hidrodesulfurado barrido con nitrógeno pero sin lavado con solución cáustica del 2º punto experimental (2-CB-SL) analizadas a las 0, 24, 48 y 72 horas después del barrido.

En la Figura 3.21 se muestran los resultados del contenido de azufre del producto hidrodesulfurado que fue sometido al barrido con nitrógeno pero que no fue lavado con la solución cáustica y después, analizado a diferente hora. Se observa una tendencia decreciente en función del tiempo, donde los resultados de azufre se ubicaron en los límites de control $\bar{x} \pm 2s$, con un valor máximo de 408 mg/kg, un valor mínimo de 376 mg/kg para un rango de 32 mg/kg. Los valores promedio del contenido de azufre y la desviación estándar incluidos en la Tabla 3.6 fueron similares en las muestras 2-CB-SL y 2-SB-CL (396 vs 389 mg/kg y 10 vs 8 mg/kg, respectivamente). Asimismo, se observaron diferencias de 696 y 239 mg/kg entre los contenidos promedio de azufre y desviación estándar, respectivamente de las muestras 2-SB-SL y 2-CB-SL (Tabla 3.6). Es decir,

- La similitud entre los contenidos promedio de azufre de las muestras 2-SB-CL y 2-CB-SL (Tabla 3.6) confirma el efecto similar del barrido con nitrógeno y el lavado con solución acuosa de NaOH del producto hidrodesulfurado.

- Se confirma que el barrido con nitrógeno es una buena opción como lo es el lavado con la solución caústica para extraer del producto hidrodesulfurado compuestos ligeros de azufre formados por recombinación y/o por el hidrotratamiento y es una buena alternativa cuando por alguna razón no se puede lavar el producto hidrodesulfurado con la solución acuosa de NaOH.

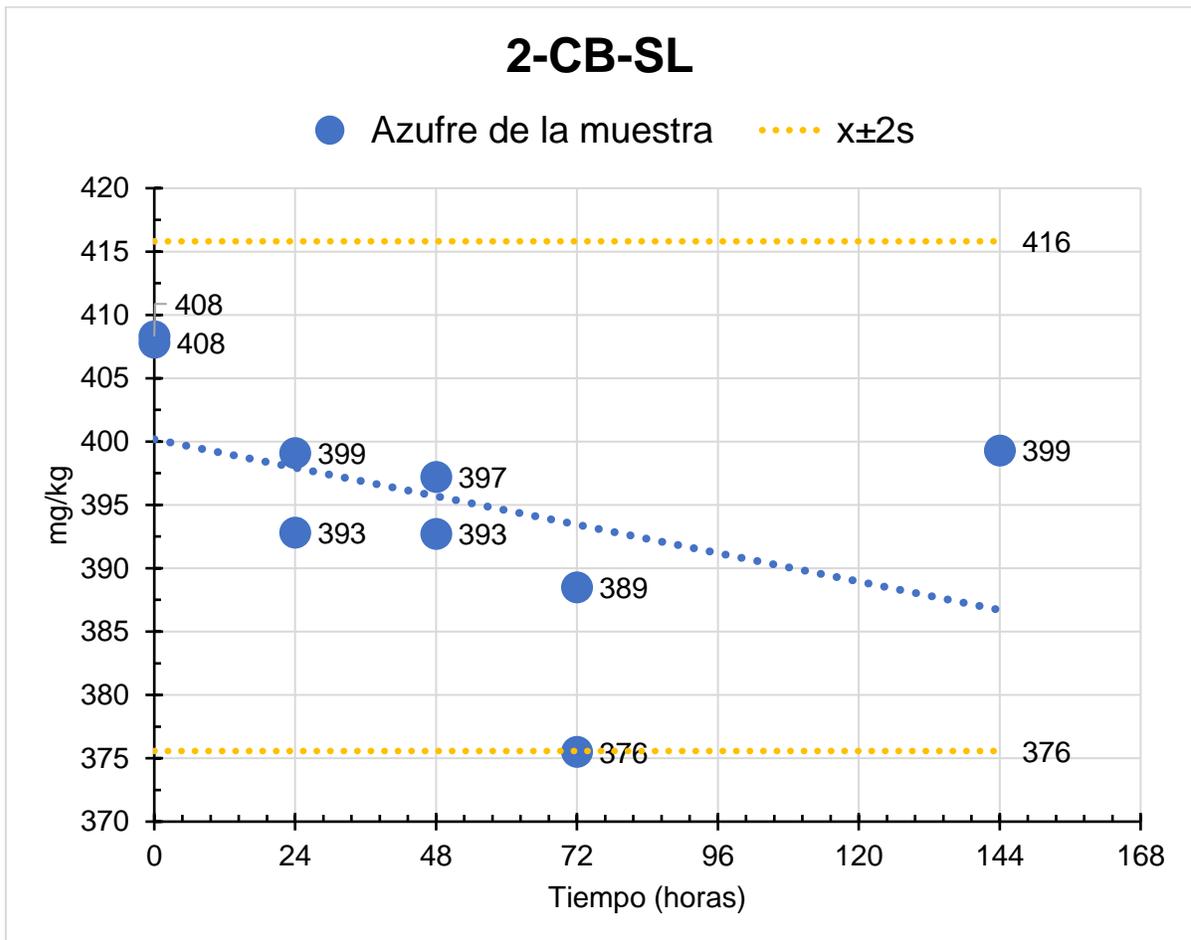


Figura 3.21 Azufre del producto hidrodesulfurado en función del tiempo transcurrido desde el barrido con nitrógeno. Muestra con barrido y sin lavado (2-CB-SL) del 2º punto experimental.

3.2.7 Producto hidrodesulfurado 2-CB-CL

En la Figura 3.22 se muestra la imagen del lavado de la muestra de producto hidrodesulfurado con barrido con nitrógeno y la fase orgánica (Superior) y acuosa (Inferior); en la Figura 3.23 se observan las alícuotas analizadas a diferente hora después del barrido y lavado.

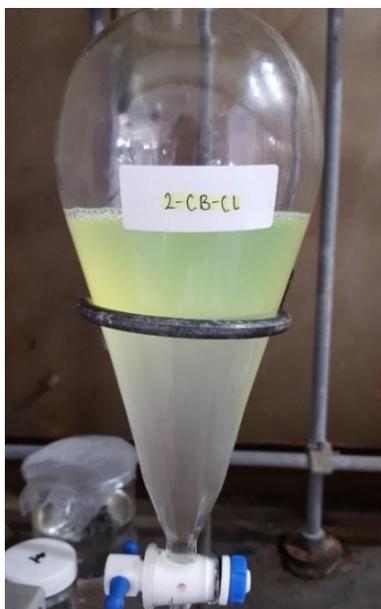


Figura 3.22 Lavado del producto hidrodesulfurado con barrido con nitrógeno del 2º punto experimental (2-CB-CL).



Figura 3.23 Alícuotas del producto hidrodesulfurado barrido con nitrógeno y lavado con solución cáustica del 2º punto experimental (2-CB-CL) analizadas a las 0, 24, 48 y 72 horas después del barrido y lavado.

En la Figura 3.24 se presentan los resultados del contenido de azufre de la muestra de producto hidrodesulfurado que fue sometida al barrido con nitrógeno y al lavado con la solución cáustica y después, analizada a diferente hora. Se observa que los resultados de azufre se ubicaron en los límites de control $\bar{X} \pm 2s$, con una tendencia decreciente en función del tiempo, un valor máximo de 405 mg/kg, un valor mínimo de 389 mg/kg para un rango de 16 mg/kg. La concentración promedio de azufre de la muestra 2-CB-CL (396 mg/kg, Tabla 3.6) fue igual a la de la muestra 2-CB-SL (396 mg/kg, Tabla 3.6), mayor que la de la muestra 2-SB-CL (389 mg/kg, Tabla 3.6) y presentó la menor desviación estándar (6 vs 10 y 8 mg/kg, respectivamente). Es decir,

- Realizar solamente el lavado del producto hidrodesulfurado con solución acuosa de NaOH permite obtener el contenido promedio de azufre más bajo con una desviación estándar similar respecto a las muestras con al menos uno de los tratamientos.
- Efectuar únicamente el barrido con nitrógeno de la muestra de producto hidrodesulfurado aumenta un poco el contenido promedio de azufre y la desviación estándar respecto a las muestras con al menos uno de los tratamientos.
- Si se realiza el barrido con nitrógeno y el lavado con solución cáustica del producto hidrodesulfurado se obtiene la más baja desviación estándar de las muestras con al

menos uno de los tratamientos y un contenido promedio de azufre mayor que en la muestra de producto hidrodesulfurado que fue solamente lavada.

- Los resultados obtenidos en el 2º punto experimental confirmaron los hallazgos del 1er punto experimental en el sentido de que las diferencias en los contenidos promedio de azufre y desviación estándar de las muestras con al menos un tratamiento son mínimas en la práctica, por lo cual es innecesario llevar a cabo los dos tratamientos. Además, realizar solamente el lavado de producto hidrodesulfurado con solución cáustica es la mejor opción para optimizar recursos y tiempo.
- El lavado del producto con solución acuosa de NaOH permite eliminar un alto porcentaje de compuestos ligeros de azufre; sin embargo, este efecto positivo en el azufre del producto disminuye si previamente el producto se barre con nitrógeno.

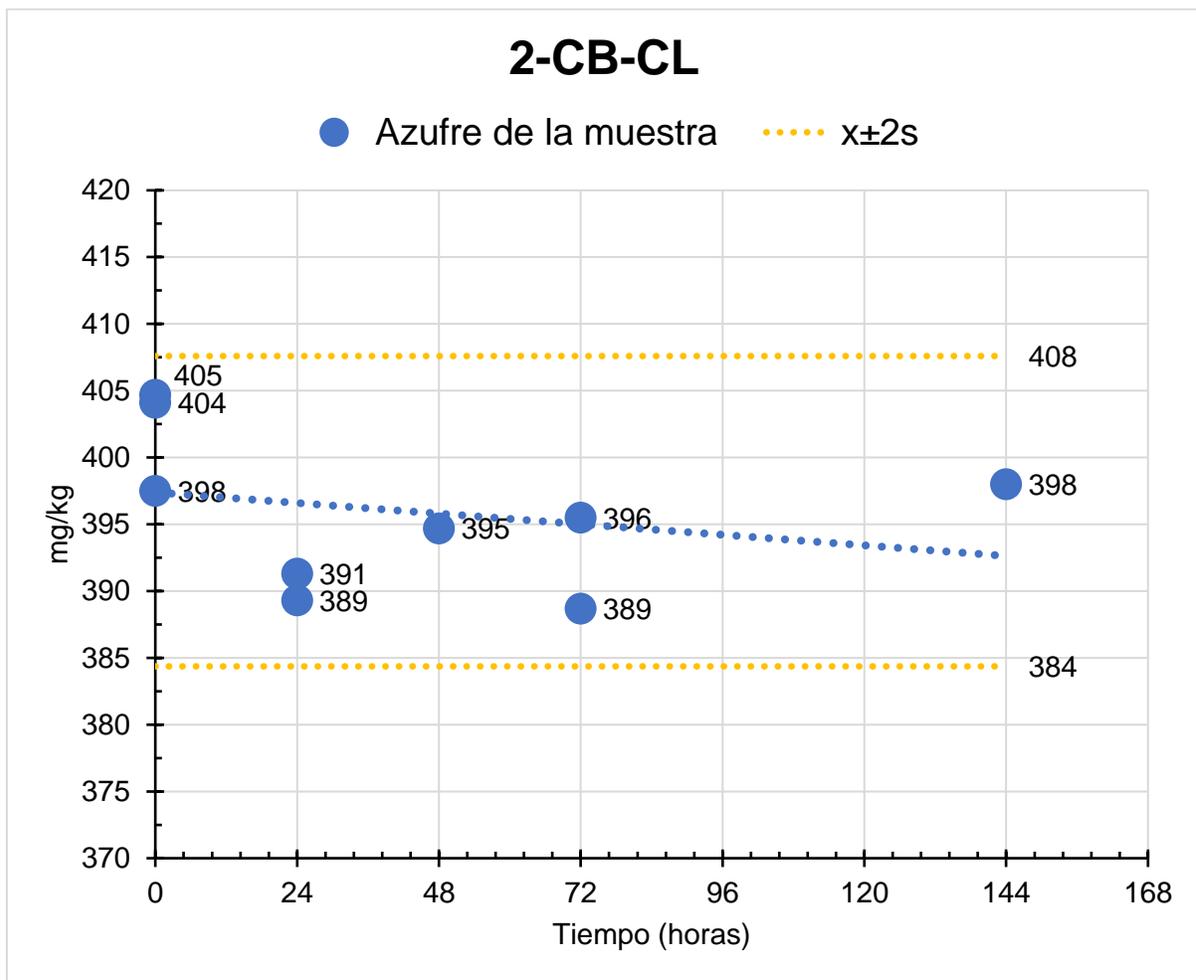


Figura 3.24 Azufre del producto hidrodesulfurado en función del tiempo transcurrido desde su barrido con nitrógeno y lavado con solución cáustica. Muestra con barrido y con lavado (2-CB-CL) del 2º punto experimental.

En suma:

- Se confirma que omitir el barrido con nitrógeno y el lavado con solución cáustica (2-SB-SL), favorece la recombinación de hidrocarburos insaturados con el H₂S disuelto en el producto hidrodesulfurado, formándose compuestos ligeros de azufre (Mercaptanos, sulfuros, disulfuros y/o tiofenos) y generándose diferencias notables

con respecto a las muestras a las que se les realizó al menos uno de los dos tratamientos (2-SB-CL, 2-CB-SL y 2-CB-CL) (Figura 3.25).

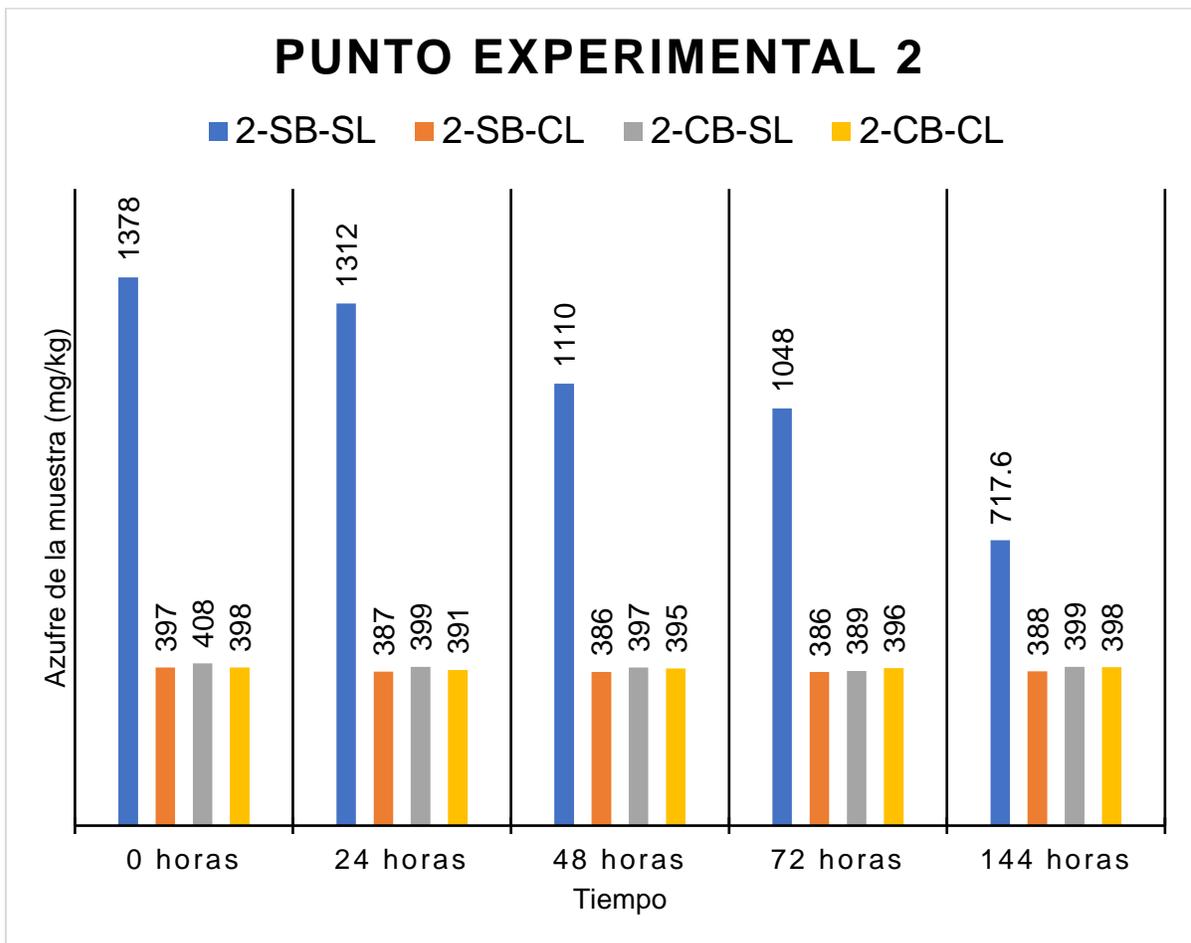


Figura 3.25 Azufre promedio del producto hidrodesulfurado en función del tiempo transcurrido desde su obtención de la planta piloto. Muestras sin y con tratamiento del 2º punto experimental.

- Barrer la muestra con producto y/o lavarla con solución cáustica (2-SB-CL, 2-CB-SL y 2-CB-CL), inhibe la formación de compuestos ligeros de azufre por recombinación, lográndose niveles de azufre menores a 400 mg/kg y cumpliendo con el valor de especificación para el diésel de bajo azufre o diésel desulfurado (< 500 mg/kg) (Figura 3.25).

-
- Se confirmaron las observaciones del 1er punto experimental, referentes a la eliminación de compuestos precursores de las reacciones de recombinación mediante el barrido con nitrógeno y/o lavado con solución acuosa de NaOH a pesar de las diferencias en el tipo de carga y condiciones de operación de la planta piloto.

Conclusiones

- Se estudiaron las causas por las que se incrementa el contenido de azufre total en el producto hidrodesulfurado obtenido de pruebas experimentales en planta piloto para la producción de diésel de ultra bajo azufre, con cargas reales, catalizador y condiciones de operación típicas de plantas industriales de hidrodesulfuración.
- El producto hidrodesulfurado sin ningún tratamiento procesando la carga A bajo condiciones de operación favorables para la ocurrencia en el reactor de reacciones de recombinación de olefinas incumplió con la especificación de contenido máximo de azufre establecida en la Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016 y en la Norma Internacional ASTM D975 para diésel de ultra bajo azufre (<15 mg/kg).
- El producto hidrodesulfurado sin ningún tratamiento procesando la carga B a condiciones de operación desfavorables para el desarrollo de reacciones de recombinación de olefinas en el reactor superó el nivel de diésel de bajo azufre (<500 mg/kg). La carga B presentó un mayor contenido de compuestos refractarios de azufre que la carga A, lo que ocasionó una mayor dificultad para la HDS.
- Los productos hidrodesulfurados sin ningún tratamiento de los dos puntos experimentales presentaron incrementos en el contenido de azufre por arriba de las especificaciones debido a la formación de compuestos ligeros de azufre (Mercaptanos, sulfuros, disulfuros y/o tiofenos) por reacciones de recombinación de olefinas con el H₂S producido en el reactor por las reacciones de hidrodesulfuración.
- Las reacciones de recombinación que incrementaron los contenidos de azufre de los productos hidrodesulfurados de los dos puntos experimentales ocurrieron por la omisión del barrido con nitrógeno y del lavado con solución acuosa de NaOH, así como por el tiempo transcurrido desde la obtención de la muestra de la planta piloto.
- Las muestras de producto hidrodesulfurado que no fueron barridas con nitrógeno ni lavadas con la solución cáustica y que fueron analizadas después de 72 horas de haber recuperado las muestras de la planta piloto presentaron los contenidos de azufre más altos, por lo que al realizar al menos uno de estos tratamientos a las

muestras de producto hidrodesulfurado tan pronto son recuperadas de la planta piloto se evita la formación de compuestos ligeros de azufre por recombinación de olefinas.

- Las diferencias en los contenidos de azufre de las muestras de producto hidrodesulfurado barridas con nitrógeno o lavadas con solución cáustica o con ambos tratamientos, son mínimas en la práctica, por lo que se puede realizar cualquiera de los dos tratamientos, siendo innecesario realizar ambos.
- El contenido de azufre de las muestras de producto hidrodesulfurado es estable y representativo de las condiciones experimentales del reactor una vez que las muestras son barridas con nitrógeno o lavadas con la solución cáustica.
- El barrido con nitrógeno y el lavado con solución acuosa de NaOH son tratamientos que permiten eliminar compuestos ligeros de azufre formados por reacciones de recombinación, pero no remueven compuestos refractarios de azufre como el 4,6-dimetil dibenzotiofeno, los cuales permanecen en las muestras de productos hidrodesulfurados aún después de efectuar estos tratamientos.
- Efectuar el lavado del producto hidrodesulfurado con solución cáustica tan pronto se obtiene de la planta piloto evita la formación de compuestos ligeros de azufre por recombinación de olefinas y permite cumplir con las especificaciones de diésel de ultra bajo azufre o diésel de bajo azufre, según el caso.

Recomendaciones

- A fin de optimizar recursos materiales y tiempo, se recomienda efectuar solo el lavado con solución acuosa de NaOH tan pronto como la muestra de producto hidrodesulfurado sea recuperada de la planta piloto.
- Se recomienda realizar análisis de No. Br y especiación de compuestos de azufre a las muestras de producto hidrodesulfurado a fin de confirmar la presencia de olefinas y compuestos ligeros de azufre (Mercaptanos, sulfuros, disulfuros y/o tiofenos).
- En futuras investigaciones, se recomienda agrupar en familias a los compuestos ligeros de azufre formados por recombinación de olefinas, plantear rutas de reacción para cada familia y realizar pruebas experimentales a fin de estimar parámetros cinéticos y termodinámicos que confirmen la ocurrencia de estas reacciones.

Anexos

Anexo A. Diseño factorial de 3 niveles

Esta metodología fue desarrollada por el japonés G. Taguchi para optimizar productos y procesos asegurando la calidad y bajo costo (Hernández & Santillán, 2003). El diseño Taguchi consta de tres niveles: bajo, medio y alto, donde se identifican los factores que afectan el proceso o producto final.

La metodología Taguchi permite reconocer la importancia relativa de los factores que influyen en el desempeño de los productos o procesos, optimizar parámetros que sirven para disminuir la variabilidad en el desempeño de los productos y mejorar los procesos y productos existentes.

La metodología Taguchi permite estudiar el efecto de diferentes variables simultáneamente; es un método empírico, por lo que no requiere de la definición de modelos matemáticos para describir situaciones físicas y relaciona programas experimentales con procedimientos definidos que agilizan la determinación de soluciones e interpretación de datos.

Para el objeto de estudio de este trabajo de tesis y considerando los factores indicados en la sección 2.2, se definen los niveles de cada factor (Tabla A.1), y se obtienen los puntos experimentales correspondientes (Tabla A.2):

Tabla A.1 Diseño Taguchi.

Diseño Taguchi	Bajo (-)	Medio (\pm)	Alto (+)
T ($^{\circ}$ C)	330	350	370
LHSV (h^{-1})	1.6	2.0	2.4
t (h)	0	24	48
B	0	?	2

Tabla A.2 Puntos experimentales del diseño Taguchi.

Punto exp	T	LHSV	T	B	T	LHSV	t	B
1	(-)	(-)	(-)	(-)	330	1.6	0	SB
2	(-)	(±)	(±)	(±)	330	2.0	24	?
3	(-)	(+)	(+)	(+)	330	2.4	48	CB
4	(±)	(-)	(±)	(+)	350	1.6	24	CB
5	(±)	(±)	(+)	(-)	350	2.0	48	SB
6	(±)	(+)	(-)	(±)	350	2.4	0	?
7	(+)	(-)	(+)	(±)	370	1.6	48	?
8	(+)	(±)	(-)	(+)	370	2.0	0	CB
9	(+)	(+)	(±)	(-)	370	2.4	24	SB

En la Tabla A.1 se observa la inexistencia de un valor cualitativo para el nivel medio del factor B debido a que no existe una posición intermedia entre realizar o no el barrido con nitrógeno del producto hidrodesulfurado. Esta discontinuidad es la causa por la que los puntos experimentales 2, 6 y 7 resaltados en la Tabla A.2 no se puedan llevar cabo. Debido a ésto, el diseño factorial de 3 niveles no fue considerado en este trabajo de tesis.

Anexo B. Parámetros operativos de la planta piloto

En la Tablas B.1 y B.2 se presenta el cálculo de parámetros operativos del sistema experimental utilizado en este trabajo. Para fines comparativos, se incluye el cálculo de los mismos parámetros operativos para una planta industrial.

Tabla B.1 Condiciones de operación en planta piloto y planta industrial (1er punto experimental).

Variable	Planta piloto	Planta industrial
Volumen del catalizador	75 – 150 mL	60 – 70 m ³
Flujo de liquido	100 – 150 mL/h	100 – 170 m ³ /h
Altura de lecho catalizador (L)	350 – 400 mm	8,000 – 10,000 mm
Diámetro del reactor (D)	20 – 50 mm	3,000 – 4,000 mm
Diámetro de partícula del catalizador (dp)	0.5 – 1.0 mm	2 – 5 mm
L/dp	350 – 800 mm/mm	1,600 – 5,000 mm/mm
D/dp	20 – 100 mm/mm	600 – 2,000 mm/mm
Velocidad de masa líquida superficial (u_L) (kg/m ² s)	0.0715	5.4290
Velocidad de masa gas superficial (u_G) (kg/m ² s)	0.0027	0.1859
Re en fase líquida (Re_L)	0.5670	38.0
Re en fase gaseosa (Re_G)	0.3835	28.4

Tabla B.2 Condiciones de operación en planta piloto y planta industrial (2º punto experimental).

Variable	Planta piloto	Planta industrial
Volumen del catalizador	75 – 150 mL	60 – 70 m ³
Flujo de liquido	100 – 150 mL/h	100 – 170 m ³ /h
Altura de lecho catalizador (L)	350 – 400 mm	8,000 – 10,000 mm
Diámetro del Reactor (D)	20 – 50 mm	3,000 – 4,000 mm
Diámetro de partícula del catalizador (dp)	0.5 – 1.0 mm	2 – 5 mm
L/dp	350 – 800 mm/mm	1,600 – 5,000 mm/mm
D/dp	20 – 100 mm/mm	600 – 2,000 mm/mm
Velocidad de masa líquida superficial (u_L) (kg/m ² s)	0.06095	4.6247
Velocidad de masa gas superficial (u_G) (kg/m ² s)	0.00023	0.1583
Re en fase líquida (Re_L)	0.483	32.3
Re en fase gaseosa (Re_G)	0.3266	24.2

En las Tablas B.1 y B.2 se observan notables variaciones en los resultados de planta piloto con respecto a los de planta industrial. Estas diferencias se presentan por las diferencias en las dimensiones e hidrodinámica de ambos sistemas de reacción. Estas diferencias generan fenómenos que se presentan solo en uno u otro sistema; por ejemplo: la resistencia a la difusión de reactivos y productos desde/hasta el seno de la corriente gas-líquido hasta/desde el espacio intraparticular es un fenómeno que ocurre regularmente en reactores de planta piloto pero que en términos prácticos no ocurre en reactores industriales. Otro ejemplo: mientras que en reactores industriales de HDS se presentan flujos preferenciales

en el lecho catalítico por un cargado no-uniforme de catalizador, en reactores de planta piloto no se ha logrado detectar este problema.

Anexo C. Determinación del número de bromo método ASTM D1159

El método para calcular el número de bromo se describe en la norma ASTM D1159. La prueba consiste en una titulación, donde la muestra de estudio con un peso conocido a una temperatura de 0 a 5°C se disuelve en un disolvente seleccionado (ciclohexeno o diisobuteno; es importante utilizar siempre el mismo disolvente).

La muestra de estudio se titula con una solución estándar de bromuro-bromato con una bureta graduada. Al recipiente de titulación, se le adiciona un agitador magnético y un par de electrodos de platino que deben limpiarse con ácido nítrico al 65% y se enjuaga con agua destilada. El punto final está indicado cuando ocurre un cambio repentino en el potencial en un aparato de titulación electrométrica y persiste durante 30 segundos debido a la presencia de bromo libre. Una vez terminada la titulación se procede a realizar el cálculo para determinar el valor del número de bromo (ASTM D1159, 2017).

Determinación del contenido de olefinas

Este procedimiento permite calcular el porcentaje en volumen de olefinas con un punto de ebullición al 90% vol., de destilado por debajo de 200°C y un número de bromo inferior a 20. Los compuestos de azufre, nitrógeno u oxígeno, si están presentes en concentraciones de 1% vol., o mayores, reducen la precisión (ASTM D1159, 2017). La concentración de olefinas en una muestra líquida se determina a partir del número de bromo, con base en el procedimiento de cálculo establecido en el método ASTM D1159.

Bibliografía

- Ackerson, M. D., Byars, M. S., & Roddey, J. B. (2004). Revamping diesel hydrotreaters for ultra-low sulfur using IsoTherming technology. *AM-04-40 Annual National Meeting NPRA*.
- Amemiya, M., Minatoya, M., Koide, R., Goto, Y., Kawabata, M., Ishida, K., & Segawa, H. (2002). Ultra low sulfur diesel fuel production by two-stage process with gas/liquid separation system, *ACS. Fuel Chern. Div. Preprints* 47, 460-461.
- Ansón Palacios, M. d. (2018). La etapa de la preparación de la muestra en los métodos analíticos. *Universidad de Sevilla*, 20.
- ASTM D1159. (2017). Método de prueba estándar para índices de bromo de destilados de petróleo y olefinas alifáticas comerciales por titulación electrométrica. *American Society for Testing and Materials*.
- ASTM D7039. (2015). Standard Test Method for Sulfur in Gasoline, Diesel Fuel, Jet Fuel, Kerosine, Biodiesel, Biodiesel Blends, and Gasoline-Ethanol Blends by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. *American Society for Testing and Materials*.
- ASTM Internacional. (25 de Junio de 2021). *Helping our world work better*. Obtenido de <https://www.astm.org/Standards/D7039>
- Bae, Y. S., Kim, M. B., Lee, H. J., Lee, C. H., & Ryu, J. W. (2005). Adsorptive denitrogenation of light gas oil by silica-zirconia cogel. *AIChEJ.* 52, 510-521.
- Beck, R. (2019). A vision for the refinery of 2030. *Hydrocarbon Processing*, 23-24.
- Bhinde, M. V. (1979). Quinoline hydrodenitrogenation kinetics and reaction inhibition. *Ph. D. Dissertation, University of delaware, Newark*.
- Bonilla, M. A. (2017). El IMP, clave en la operación de refinerías. *Gaceta IMP*, 2-6.
- Catalyst Zeolite. (05 de 02 de 2021). *Catalizador de hidrogenación*. Obtenido de <http://www.catalystzeolite.com>
- Cavanaugh, T. A., McCaffrey, D. S., & Gregory, W. H. (1994). Hydrocarb. *Tech Int* 23, 23.
- Cocchetto, J. F., & Satterfield, C. N. (1976). Thermodynamic equilibria of selected heterocyclic nitrogen compounds with their hydrogenated derivatives. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 15, 272-277.
- Cooper, B. H., & Donnis, B. L. (1996). Aromatic saturation of distillates: an overview. *Appl. Catal. A: Gen.* 137, 203.

-
- Cooper, B., Soggard, A., & Hannerup, P. (1994). Production of Swedish Class I diesel using dual-stage process, Catalytic Hydroprocess of Petroleum Distillates. *Marcel Dekker*, 279.
- Datsevich, L. B., Grosch, F., Kosterb, R., Latz, J., Pasel, J., Peters, R., . . . Wolfrum, R. (2009). Deep desulfurization of petroleum streams: novel technologies and approaches to construction of new plants and upgrading existing facilities. *Chem. Eng. J.* 154, 302-306.
- Dixon, W., & Massey, F. (1966). *Introducción al análisis estadístico*. New York (Estados Unidos): McGraw-Hill.
- Dos Santos, N., Dulot, H., Marchal, N., & Vrinat, M. (2009). New insight on competitive reactions during deep HDS of FCC gasoline. *Applied Catalysis A: General*, 352, 114-123.
- Edelman, M. C., Maholland, M. K., Baldwin, R. M., & Cowley, S. W. (1988). Vapor-phase catalytic hydrodeoxygenation of benzofuran. *J. Catal* 111, 243-253.
- Estwood, E., Tong, C., & Yen, C. S. (1992). Integrated hydrotreater aromatic saturator process for production of oil with reduced aromatics and polynuclear aromatics, AM-92-63. *NPRA Annual Meeting*.
- ExxonMobil, & Tracy, W. J. (2002). ExxonMobii MIDW process: innovative solution for production of low sulfur distillate using selective dewaxing and advanced hydrotreating catalysts. Amsterdam: 3rd European Catalyst Technology Conference, ECTC.
- Farranger, A. L., & Cossee, P. (1973). *P. Proc. 5 Int. Cong. Ed. J. W. Hightower*, (pág. 1301). North Holland, Amsterdam.
- Free, H. H., & Matins, J. (1994). The Akzo-Fina CFI process to improve the quality of the diesel fuel. in: Akzo Nobel Catalyst Symposium. 77.
- Frye, C. G. (1962). Equilibrium hydrogenation of polycyclic aromatics. *J. Chem. Eng. Data* 7, 592-595.
- Frye, C. G. (1969). Equilibrium hydrogenation of multi-ring aromatics. *J. Chem. Eng. Data* 14, 372-376.
- Furimsky, E. (1983). Chemistry of catalytic hydrodeoxygenation. *Catal Rev. Sic. Eng.* 25, 421-458.
- G.L. Hamilton, B. v. (2001). *Hycroprocessing technology to meet emerging new fuels specifications of the new millinium*. Obtenido de Syn family of technologies:

<http://www.shell.com/static/criteriongb/downloads/pdf/tecimicalpapers/2001jpLabbshellgs.pdf>

- Gaoyou , T., Daohong , X., & Fengtao , Z. (2004). The Oxidation of Tetralin and Its Effect on the Stability of Fluidized Catalytic Cracked Diesel. *Energy & Fuels*, 18, 49-53.
- Girgis, M. J., & Gates, B. C. (1991). Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 30, 2027-2032.
- Gobierno de México. (Febrero de 2019). *Tipos de petróleo crudo en México*. Obtenido de <https://www.puertodosbocas.com.mx/ultimas-noticias/288-tipos-de-petroleo-crudo-en-mexico-2019>
- Gosselink, J. W. (1988). Sulfided catalyst in refinery: process and reactor design. *Cattech* 2, 127-144.
- Grange, P. P., & Delmon, B. J. (1974). *Less Common Metals*, 36, 353.
- Gregory, W. M., & McCaffrey, D. S. (1994). Deep desulfurization to meet ultra low sulfur levels in distillate products. *Hydrocarb. Tech.* 23, 5-22.
- Hamilton, G. L. (1997). Improving middle distillates via Syn-Technology. *Hydrocarb. Eng.* 56-60.
- Hamilton, G. L., Dicamillo, D., & Van der Linde, B. (2000). Hydrotreating revamp options for improved quality diesel via cocurrent/countercurrent reactor systems. *3rd International conference on Refinery Processing*,. AIChE 2000, Spring National Meeting.
- Hernández , R., & Santillán, M. A. (2003). *Caso de aplicación del Método Taguchi en el diseño de herramientas de filmación de hidrocarburos*. Obtenido de Ingeniería Mecánica. Tecnología y Desarrollo: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=76810303>
- Hilbert, T. L., Chitnis, G. K., Umansky, B. S., Kamienski, P. W., & Patel, V. (2008). Consider new technology to produce clean diesel: advance in catalyst enable cracking gas oils at moderate pressure. *Hydrocarb. Process.*
- Houalla, M., Broderick, D. H., Sapre, A. V., Nag, N. K., de Beer, V. H., Gates, B. C., & Kwart, H. (1980). Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃. *J. Catal.* 61, 523-527.
- IDPT, I. d. (1996). Manual de Hidrotratamiento. *Centro internacional de educación y desarrollo, CIED filial de PDVSA*.

-
- Johns, W. F., Clausen, G., Nongbri, G., & Kaufman, H. (1993). Texaco T-Star process forebullated bed hydrotreating/hydrocracking, AM 93-21. *NPRA Annual Meeting*.
- Kasztelan, S., Morel, F., Le Loarer, J. L., Sarrazi, P., & Plumail, J. C. (1999). Improving motor fuel quality using a new generation of hydrotreatment catalysts. *AM-99-56, NPRA Annual Meeting*, (págs. 21-23). San Antonio, TX.
- Key, R. D., Ackerson, M. D., Laurent, J., & Hallock, J. (2003). IsoTherming-A New Technology for Ultra Low Sulfur Fuels. *AM-03-11, NPRA Annual Meeting National Petrochemical and Refiners Association*.
- Lee, S. W., Ryu, J. W., & Min, W. (2005). SK Hydrodesulfurization (HDS) pretreatment technology for ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catal. Surv. from Asia* 7, 271-279.
- Lucien, J. P., van den Berg, J. P., Germaine, G., van Hooijdonk, H. J., Gjers, M., & Theilmans, G. (1994). Shell middle distillate hydrogenation process, in: *Catalytic Hydroprocessing of Middle Distillates. Marcel Dekker*, 291-313.
- MAK fining. (1998). A petroleum refining process which combines MAK hydrocracking with a cold flow. Development by Nippon Ketjen and first licenced in 1998. *Jpn. Chern, Week*, 39.
- MAK hydrocracking, (. A. (1996). A process for making high quality, low sulfur fuels from a variety of petroleum intermediates, Developed jointly by the tree companies named. Two units were operating in 1996. *Hydrocarb. Process.* 75, 126.
- Marroquín Sánchez, G. J. (2016). Propiedades fundamentales del petróleo crudo y sus productos. *Instituto Politecnico Nacional*, 5-7.
- Marroquín Sánchez, G. J. (2017). Clasificación del petróleo crudo y sus propiedades. *Instituto Politecnico Nacional*, 2-3.
- Marroquín Sánchez, G. J., Vega Merino, P. M., Cureño Rodríguez, C., Farfán Torres, E., Mascotte Cruz, M., Cruz Juárez, M., & Ocampo Mendez, A. K. (2021). Manual de procedimiento para el lavado con solución caustica de productos de la hidrodesulfuración de destilados intremedios del petróleo a nivel planta piloto-microplanta. *IMP*, 6-11.
- Mathur, K. N., Sarbak, Z., Islam, N., Kwart, H., & Katzer, R. J. (1982). Kinetics and mechanism of catalytic hidroprocessing of components of coal-derived liquids: tenth and eleventh quarterly reports for the period august 16, 1981 to february 15, 1982. *Prepared for Office of Fossil Energy, Department of Energy, Washington, DC*.

-
- McCormick, K. P. (2002). Advance uncracking technology for partial conversión. *3 rd European Catalyst Technology Conference, ECTC*. Amsterdam: UOP, Ltd.
- Min, W. (2002). A unique way to make ultra low sulfur diesel. *Korean J. Chern. Eng.* 19, 601-601.
- Montgomery, D. C., & Hines, W. (1996). *Probabilidad y estadística para ingeniería y administración*. México: Continental S. A. DE C. V.
- Morel, F., Bonnardot, J., & Benazzi, E. (2009). Hydrocracking solutions squeeze more ULSD from heavy end. *Hydrocarb. Process*, 79-87.
- MQD unionfining Process, UOP Refining, & UOP LLC. (2006). Obtenido de www.uop.com/objects/24%20MQD%20Unionfining.pdf
- Nag, N. V., Sapre, A. H., Broderick, D. H., & Gates, B. C. (1979). Hydrodesulfurization of polycyclic aromatics catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃. The Reactivities. *J. Catal*, 57, 509-512.
- Nishijima, A., Sato, T., Yoshimura, Y., Shimada, H., Matsubayashi, N., Imamura, M., . . . Nishimura, Y. (1996). Two stage upgrading of middle and heavy distillates over newly prepared catalysts. *Catal. Today* 27, 129-135.
- Peries, J. P., Billion, A., Hennico, A., & Kressman, S. (1991). IFP deep hydrodesulfurization and aromatic hydrogenation on straight run and pyrolysis middle distillate. *Paper AM 91-38, NPRA Annual Meeting*, (págs. 17-19). San Antonio, TX.
- Pryor, P., & Cooper, R. (2009). Clean fuel technology: DuPont Clean Fuel Technologies. IsoTherming technology, an alternative to traditional desulfurising methods. *Hydrocarb. Eng.*
- Schmidt, M. (2002). Premium performance hydrotreating with Axens HR 400 Series hydrotreating catalysts. *NPRA Annual Meeting (AM-02-57)*. San Antonio.
- Schmitz, C., Datsevich, L., & Jess, A. (2004). Deep desulfurization of diesel oil: kinetic studies and use of a two-phase reactor with pre-saturator. *Chern, Eng. Sci.* 59, 2821-2829.
- Shuit , G. C., & Gates, B. C. (1973). *Aiche Journal*, 19, 417.
- Smith, J. (1981). *Chemical Engineering Kinetics*. New York: (3ndEd) McGraw-Hill.
- Speight, J. G. (1981). The desulfurization of heavy oils and residua. *Marcel Dekker*.
- Stanislaus, A., Marafi, A., & Rana, A. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, 1-36.

-
- Suchanek, A. J., & Hamilton, G. L. (1991). *AM-91-35, NPRA Annual Meeting*.
- Suchanek, A., & Hamilton, G. (1992). Update and diesel deep desulfurization/aromatics saturation by Sansat process. *AM 92-19, NPRA Annual Meeting*. New Orleans, Louisiana.
- Topsoe. (1984). Iberoamerican Symposium on Catalysis. *H. Proc. 9*, 211.
- Topsoe. (2001). News-HDS/HDA hydrodearomatization. *Hydrocarb. Process 79*, 118.
- Topsoe, H., Knudsen, K. G., Byskov, L. S., Norskov, J. K., & Clausen, B. S. (1999). Avances en desulfuración profunda. *Elsevier 121*, 13-22.
- Vega Merino, P. M. (1997). *Simulación del reactor de hidrodesulfuración catalítica de diésel*. México: IPN ESIQIE.
- Vega Merino, P. M., Águeda Rangel, R., García López, A., Aguilar Barrera, E., Camacho Sánchez, E., & Rodríguez Ojal, L. M. (2006). Estudio de saturación de diolefinas utilizando catalizador Ni-Mo parcialmente desactivado. *IMIQ, 21*, 110-114.
- Vega Merino, P. M., García López, A., Aguilar Barrera, C., & Muñoz Cruz, J. (2002). Estudio de la recombinación de olefinas en la hidrodesulfuración de naftas con mayor procesamiento de crudo maya. *AMIDIQ*.
- Voorhoeve, E., & Stuver, J. (1971). Kinetics of hydrogenation on supported and bulk nickel-tungsten sulfide catalysts. *J. Catal, 23*, 353.
- Wache, W., Datsevich, L., Jess, A., & Neumann, G. (2006). Improved deep desulphurisation of middle distillates by a two-phase reactor with pre-saturator. *Fuel85*, 1483-1493.
- Welty, J. M., Wicks, C. E., & Wilson, R. E. (1994). *Fundamentos de transferencia de momento, calor y masa*. Oregon (Estados Unidos): Limusa.