



**UNIVERSIDAD DE MATANZAS
FACULTAD DE CIENCIAS TECNICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA**

**Propuesta de un método predictivo eficaz para la
estimación del tiempo de vida útil en operación del
catalizador del reactor de hidrofinación de nafta de la
Refinería de petróleo “Camilo Cienfuegos”.**

**Trabajo final en opción al Título Académico de Especialista en Tecnologías de
refinación de petróleo**

Autor: Ing. Carlos Reyes Bello

**Matanzas
2015**



UNIVERSIDAD DE MATANZAS
FACULTAD DE CIENCIAS TÉCNICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E
INGENIERÍA QUÍMICA



CENTRO POLITÉCNICO DEL
PETRÓLEO
SEDE: CIENFUEGOS

Propuesta de un método predictivo eficaz para la estimación del tiempo de vida útil en operación del catalizador del reactor de hidrofinación de nafta de la Refinería “Camilo Cienfuegos”.

Trabajo final en opción al Título Académico de Especialista en Tecnologías de refinación de petróleo

Autor: **Ing. Carlos Reyes Bello**
Tutores: **MSc. Rosaura Usagaua Ramos**
Dr. C. Mario Yil Lavin

Matanzas
2015

Nota de aceptación

Presidente del Tribunal

Miembro del Tribunal

Miembro del Tribunal

Miembro del Tribunal

Miembro del Tribunal

Calificación

Ciudad, fecha

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

Yo, Carlos Reyes Bello me declaro como único autor del presente trabajo y autorizo a la Universidad de Matanzas hacer el uso que estime pertinente con la información que aparece en el mismo siempre y cuando se respete nuestra autoría.

Carlos Reyes Bello

Nombre y Apellidos. Firma

A handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and lines, positioned to the right of the name and above the signature line.

DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico a mi esposa por la paciencia que ha tenido y su apoyo incondicional para poder enfrentar esta tarea.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer este trabajo en primer lugar a mi esposa por entender y apoyar los estudios para llegar a la etapa final.

Agradecer también a todo el personal técnico profesional que facilitaron el desarrollo del trabajo.

Agradecer a las compañeras Rosaura Usagaua Ramos y Miriam Paredes del Sol por la colaboración y asesoría sabia y útil del trabajo desarrollado.

Agradecer a Mario Yil Lavin que sin su ayuda no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

Síntesis

El trabajo se desarrolla en la refinería “Camilo Cienfuegos” donde se requiere un método de determinación de la actividad del catalizador del hidrofinador de nafta, para conocer con exactitud la vida útil y remanente del mismo, de esa forma planificar la regeneración o la compra de una carga nueva. El objetivo es el de proponer una metodología eficaz que permita la estimación de la actividad del catalizador de hidrofinación de nafta, para las condiciones operacionales de esa unidad, para ello se realizó el análisis bibliográfico determinándose los métodos que se emplean comúnmente a nivel internacional, se aplica como estrategia metodológica el método Delphi, para la selección del modelo a desarrollar para determinar la actividad catalítica, cumplimentándose las diferentes fases del mismo, como resultado el modelo correlativo fue el seleccionado por los expertos. El desarrollo del mismo permitió obtener los gráficos de las curvas correspondientes, entre ellas la de Actividad relativa y $WABT_{Normalizada}$, contra los días de corrida, mediante las cuales se puede precisar con exactitud la actividad del catalizador y su tiempo de vida útil. Se comprobó la validez de sus resultados comparándolos con los obtenidos por instituciones especializadas y se recomendó la implementación del mismo como parte del control que se realiza en la planta.

Abstract

The work is developed in the refinery "Camilo Cienfuegos" where a method for determining the activity of the naphtha hydroprocessing catalyst is required, and thus to know the use full and remaining exactly, the regeneration plan or buying a new load. The aim is to propose an effective methodology for estimating the catalyst activity of the hydroprocessing naphtha, for the operating conditions of the unit, for this reason a bibliographic analysis was performed by determining the methods commonly employed internationally, the methodological strategy applied was the Delphi method for selecting the method to be applied to determine the catalytic activity, fulfilled the different phases, resulting in the correlative model selected by experts. The development of this method allowed to obtain the graphs of the corresponding curves, including Relative Activity and $WABT_{Normalized}$, vs. days of run, through which you can specify exactly the catalyst activity and lifetime. The validity of its results was tested, compared with those obtained by specialized institutions. Its implementation was recommended as part of the control done in the unit.

ÍNDICE

<i>INTRODUCCIÓN</i>	1
<i>CAPÍTULO 1: Análisis bibliográfico</i>	4
1.1. Catalizadores sólidos	4
1.1.1. Componentes de un catalizador sólido	5
1.1.2. Propiedades de los catalizadores sólidos	6
1.1.3. Mecanismo catalítico y velocidad de reacción	10
1.2. Hidrotratamiento	11
1.2.1 Hidrodesulfuración	14
1.3 Catalizadores de Hidrotratamiento.	14
1.3.1 Causas que pueden provocar la desactivación del catalizador en el hidrotratamiento.	15
1.3.2 Tipos de desactivación del catalizador y posibilidades de regeneración	17
1.3.3 Factores operacionales que pueden incidir en la actividad catalítica y en su vida útil en los procesos de hidrotratamiento	19
1.4 Métodos para determinar la actividad catalítica.	26
1.4.1 Método pseudo-cinético	29
1.4.2 Método correlativo	30
1.5 Métodos de investigación	30
1.5.1 Método Delphi	30
1.6 Proceso de regeneración de los catalizadores de hidrotratamiento.....	31
<i>CONCLUSIONES PARCIALES</i>	33
<i>CAPÍTULO 2: Materiales y métodos</i>	35
2.1. Descripción del proceso tecnológico.	35
2.1.1. Descripción del proceso tecnológico de la unidad de hidrofinación de nafta de la refinería “Camilo Cienfuegos”	35
2.1.2. Descripción del reactor de hidrofinación R-201	36
2.1.3. Reacciones que ocurren en el reactor:	37
2.2. Metodología para la investigación.....	41

2.2.1.	Aplicación del método Delphi como estrategia metodológica	42
2.2.2.	Determinación de la actividad catalítica según el método seleccionado.....	45
2.2.3.	Validación del modelo	49
2.2.4.	Análisis técnico económico	50
<i>CONCLUSIONES PARCIALES</i>		51
<i>CAPÍTULO 3 Resultados y discusión.</i>		53
3.1	Análisis de los resultados.....	53
3.1.1.	Comportamiento del flujo de alimentación.....	53
3.1.2.	Comportamiento del flujo del gas de recicló	55
3.1.3.	Comportamiento de la relación Hidrogeno / Hidrocarburo	55
3.1.4.	Comportamiento del azufre en la alimentación y en el producto.	56
3.1.5.	Comportamiento de la temperatura	57
3.1.6.	Comportamiento de la diferencia de presión	58
3.1.7.	Comportamiento de la actividad catalítica.....	59
3.1.8.	Comportamiento de la WABT Normalizada.....	60
3.2	Análisis técnico económico	62
<i>CONCLUSIONES</i>		64
<i>RECOMENDACIONES</i>		66
<i>Bibliografía</i>		68
<i>SIMBOLOGÍA</i>		75
<i>ANEXOS</i>		77

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El hidrotratamiento o hidrofinación catalítica es un proceso donde el hidrógeno se pone en contacto, en un reactor catalítico de lecho fijo, con los hidrocarburos de las fracciones del petróleo bajo condiciones adecuadas de operación, con el objetivo de reducir el contenido de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados existentes, y así se garantiza que la nafta de alimentación al bloque de reformación catalítica cumpla con los parámetros establecidos. **(Considine, 2010), (Mohamed A., y otros, 2012), (Shell Chemical Company., 2010)**

En la refinería de petróleo “Camilo Cienfuegos” de la provincia de Cienfuegos, en la sección de reformación catalítica, específicamente en el área de hidrofinación de nafta, está instalado uno de estos reactores como parte del proceso, en el que se utiliza un catalizador de cobalto - molibdeno con soporte de alúmina y como todo catalizador su actividad va disminuyendo con el tiempo de uso, que traducido a vida útil puede ser larga o corta en dependencia a las condiciones de operación e inclusive a la disciplina tecnológica dentro de muchas otras causas. Esta pérdida de actividad va desde temporal hasta permanente **(Paredes, 2014)**.

En el tiempo transcurrido de operación, al reactor de hidrofinación se le ha realizado un cambio de catalizador de una firma de fabricación diferente a la original y han variado algunas condiciones paraneóricas con relación a su diseño **(Ramos, 2012)**.

La actividad catalítica va en descenso por el uso y la solución inmediata y práctica a este fenómeno inevitable para mantener los niveles de producción con la calidad requerida del producto final de esta etapa, que es ir aumentando la temperatura promedio del catalizador. Ahora bien, esta necesaria alternativa de solución es acumulativa y no evita la sustitución definitiva al catalizador instalado, instante de tiempo en que esto debe de ser conocido con mucha anterioridad a pesar de que ya existe el plan estratégico a seguir llegado este momento.

En todo este contexto y bajo las condiciones actuales en que opera el reactor de hidrofinación se cae en la incertidumbre de cuál es el tiempo de vida útil que aproximadamente tiene remanente con efectividad el catalizador de la planta y esta situación crea dificultades operacionales que repercuten invariablemente en pérdidas

Introducción

económicas sustanciales, sobre todo cuando el fenómeno de la total inactivación catalítica aparece sin predicción.

La planta de hidrofinación de nafta trabaja bajo un estricto control de las variables de operación para que se actúe con la inmediatez suficiente ante cualquier alteración de algunos de estos pero sin embargo, aquí se excluye al tiempo de vida útil que le va quedando al catalizador porque no existe una herramienta que pueda contabilizar ese tiempo tan importante y decisivo.

Bajo esta situación opera el reactor de cobalto-molibdeno y sobre esta base se formula el problema científico siguiente:

¿Cómo estimar en operación el tiempo de vida útil del catalizador del reactor de hidrofinación de nafta de la refinería de petróleo “Camilo Cienfuegos”?

Una posible respuesta a verificar para este problema es la formulación de la hipótesis que se enuncia a continuación:

A través del seguimiento del comportamiento de la actividad catalítica en el reactor de hidrofinación de nafta es posible pronosticar con aceptable exactitud el tiempo de efectividad remanente de su catalizador.

Objetivo general:

Proponer un método predictivo eficaz para la estimación del tiempo de vida útil en operación del catalizador del reactor de hidrofinación de nafta de la refinería de petróleo “Camilo Cienfuegos”.

Objetivos específicos:

1. Identificar las variables operacionales y principales causas que afectan la actividad catalítica.
2. Aplicar el sistema de experto de Delphi para la selección del método de estimación de la actividad catalítica.
3. Validar el método propuesto para la estimación de la vida útil del catalizador cobalto-molibdeno.

CAPÍTULO 1

CAPÍTULO 1: Análisis bibliográfico

1.1. Catalizadores sólidos

Los catalizadores son sustancias químicas, simples o compuestas, y una de sus funciones es la de aumentar la velocidad de una reacción química, sin modificarse durante la misma, hecho que los diferencia de un reactivo. (Machaca, 2011) (Cuevas, 2009)

En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador (superficie de contacto), donde se lleva a cabo la reacción, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido. (Pant, 2012)

Los catalizadores heterogéneos son aquellos que actúan en una fase diferente que los reactivos. Generalmente son sólidos (metales, óxidos, sulfuros o sales, con alta energía reticular) que actúan sobre sustratos en una mezcla de reacción líquida o gaseosa. Los catalizadores heterogéneos suelen estar conformados por sitios activos, que son las sustancias que activan al reactivo para acelerar la reacción, los cuales se encuentran dispersos en un soporte que consiste en un segundo material poroso que mejora la eficacia, le da estabilidad a la fase activa y minimiza el costo del catalizador. (Pant, 2012) (Maldonado, 2012). (Scott, 2008) (Fuentes, y otros, 1997)

Generalmente, este soporte debe tener un área superficial elevada para maximizar el número de los sitios activos accesibles a los reactivos. En la **Figura 1.1.1** se muestra la estructura interna de un catalizador.

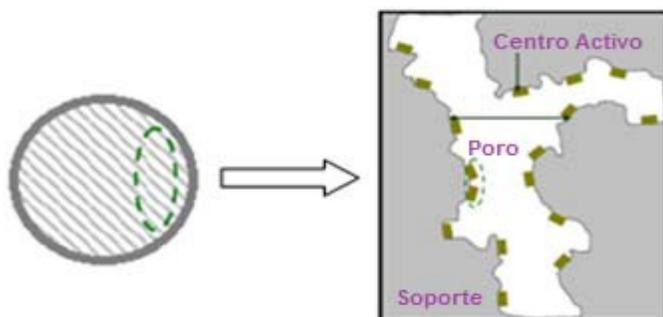


Figura 1.1.1: Estructura de un catalizador sólido. Fuente: (Carberry, 1976)

1.1.1. Componentes de un catalizador sólido

❖ Catalizadores soportados.

Catalizadores donde la materia o masa activa se encuentra sobre otro componente que está en mayor proporción llamado soporte. La formulación del catalizador soportado se encuentra en forma de pastilla o partícula o extrudido.

Este catalizador soportado formulado consiste en:

- Agente catalítico, o metal activo:

Son sustancias generalmente metales semiconductores, se conocen también como el ingrediente catalítico que se deposita e impregna en los soportes desde una solución. El metal activo es directamente responsable de la actividad catalítica, este puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas. Sin embargo esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como es el caso de los metales nobles o puede ser muy sensible a la temperatura (como en el caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo cual se requiere de un soporte para dispersar el metal activo y proporcionarle al catalizador buenas propiedades mecánicas.

- Soporte:

Sustancias o componente principal que se encuentran en mayor proporción que sirve como base, soporte o ligazón con el componente activo. Es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa, este soporte es poroso y por lo tanto presenta un área superficial específica elevada. Con poros pequeños la actividad se puede limitar por difusión, mientras que con poros grandes se dispone de una menor área activa. El soporte debe tener resistencia mecánica por si se usan flujos muy rápidos y resistencia térmica debido a las altas temperatura que se emplean en el procesamiento de las cargas.

Existen diferentes tipos de soportes, entre los más comunes se encuentran: carbón, silicio, aluminio, zeolitas, magnesio, titanio, aluminio-silicio, aluminio-magnesio, aluminio-titanio, entre otros. La diferencia que se puede presentar en los distintos tipos de soportes es en la actividad catalítica, ya que esta se debe a diversos factores tales como: la existencia de

enlaces químicos del metal activo con el soporte, la diferencia de tipos de centros activos, la estructura física del soporte, la morfología de la fase sulfurada, etc.

- Promotores

Es aquella sustancia que, incorporada al metal activo o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, estabilidad o selectividad. Se conocen dos tipos de promotores: los texturales, que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y los electrónicos, que aumentan la actividad.

Existen muchas combinaciones comunes para elementos activos en catalizadores de hidrotratamiento (NiMo, CoMo y NiW). La concentración peso de estos elementos activos es usualmente de 1-4 % para Co y Ni, 8-16 % para Mo y 12-25 % para W.

La elección del catalizador varía de acuerdo a la aplicación y a la actividad/selectividad deseada. Los catalizadores de CoMo presentan relativamente poco consumo de hidrógeno.

En el caso del cobalto la función principal es incrementar la actividad catalítica.

1.1.2. Propiedades de los catalizadores sólidos

Las propiedades son las características que presentan los catalizadores industriales entre ellas están las siguientes:

- a) Propiedades químicas: Actividad, selectividad, estabilidad, reducción y oxidación
- b) Propiedades físicas: Composición química, área específica, volumen del poro, porosidad, tortuosidad, factor de contricción, distribución de tamaño de poro, tamaño y forma de las partículas catalíticas, fuerza mecánica, resistencia a la atrición y erosión, etc. Densidades específicas, densidades aparentes del catalizador.
- c) Propiedades mecánicas: Las partículas del catalizador deben ser lo suficientemente fuertes para resistir cuatro formas diferentes de esfuerzos:
 - Abrasión, durante el transporte
 - Impacto, cuando se carga los catalizadores en los reactores
 - Tensiones internas, resultantes de los cambios de fase cristalina durante la reacción

Capítulo 1: “Análisis bibliográfico”

- Tensiones externas, causadas por la caída de presión, peso del catalizador y ciclos térmicos. **(Gonzalez, 2011)**
 - a) Propiedades Químicas:
 - ✓ La actividad catalítica:

Es la propiedad que tiene la capacidad de aumentar la velocidad de reacción para las condiciones determinadas de presión y temperatura y se puede medir en función a la velocidad de reacción o a la constante de la velocidad. **(Anchieta, y otros, 2004)**

La actividad del catalizador expresa la tasa de transformación del reactivo bajo condiciones de operación diferentes. Una buena actividad significa una alta velocidad de reacción con dos posibles ventajas: una pequeña cantidad de catalizador se puede usar o las condiciones de operación pueden ser menos rigurosas, especialmente la temperatura de funcionamiento que puede ser relativamente baja.

La actividad se mide prácticamente por la temperatura a la que el catalizador debe ser operado para alcanzar las especificaciones de los productos para condiciones de alimentación y operación dadas. **(Leprince, 2001)**

- ✓ Selectividad:

Es la propiedad del catalizador de favorecer a una de las reacciones termodinámicamente posibles a partir de un reactante dado, o sea, es la capacidad del catalizador para activar la transformación hacia el producto requerido entre todos los posibles. Se expresa en tanto por ciento con respecto a la fracción de reactante convertido (o productos formados).

Una alta selectividad permite lograr un buen rendimiento del producto requerido y reducir las reacciones secundarias a un mínimo.

- ✓ Estabilidad:

Esta expresada en el período (minutos, horas, meses, años) durante el cual el catalizador retiene la actividad especificada y la selectividad deseada.

La estabilidad del catalizador se define por el período durante el cual su actividad y su selectividad se mantienen sin cambios. En realidad, estas propiedades cambian en mayor o menor medida con el tiempo.

Capítulo 1: “Análisis bibliográfico”

La actividad puede disminuir por los venenos o sustancias que presentan alteraciones en la estructura física y química del catalizador.

b) Propiedades físicas:

Los átomos de metal están dispersados dentro del soporte poroso. La reacción catalítica se lleva a cabo en los centros activos, por lo que una buena accesibilidad a estos centros por los reactantes es de primordial importancia. Los parámetros principales de los catalizadores son:

- ✓ La superficie específica del soporte: Expresado en m^2 / g , que representa el área expuesta a los reactivos por gramo de catalizador. El rango típico para el catalizador de hidrotratamiento es de $50 / 300 \text{ m}^2 / \text{g}$.
- ✓ La porosidad: volumen de poros y distribución de poros del soporte. Grandes superficies específicas sólo pueden ser obtenidas a partir de un grano de alta porosidad, caracterizado por el volumen de poros. Los poros también deben ser distribuidos juiciosamente de forma tal que la superficie del catalizador sea efectivamente accesible por los reactivos. Debe crearse una red de canales de tal manera que el canal mayor o los macroporos, lleven los reactivos al canal menor o a los microporos, con el fin de minimizar atascamientos. Además el grano del catalizador no debe ser demasiado grande, de esta manera los poros son más cortos y la transferencia de los reactivos y productos es más fácil.
- ✓ La tasa de dispersión de los agentes activos sobre el soporte: Está relacionada con la naturaleza química del catalizador y a su preparación.

La Figura 1.1.2 proporciona una representación esquemática de la sección transversal de un grano de catalizador contiene macroporos y microporos.

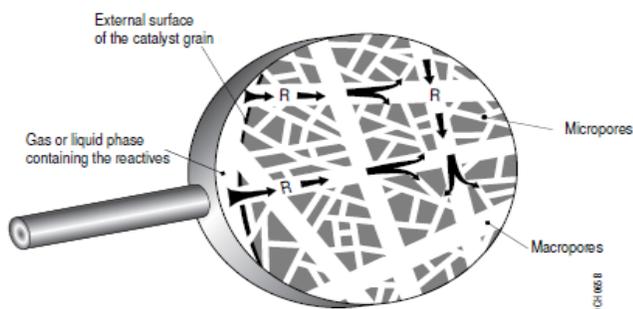


Figura 1.1.2. Sección

transversal de un grano de catalizador. Fuente: (Axens, 2007)

Las flechas muestran la dirección tomada por los reactivos (R) para alcanzar la superficie interna del catalizador.

En la Figura 1.3, se muestra una descripción detallada de los granos de catalizador a escala atómica.

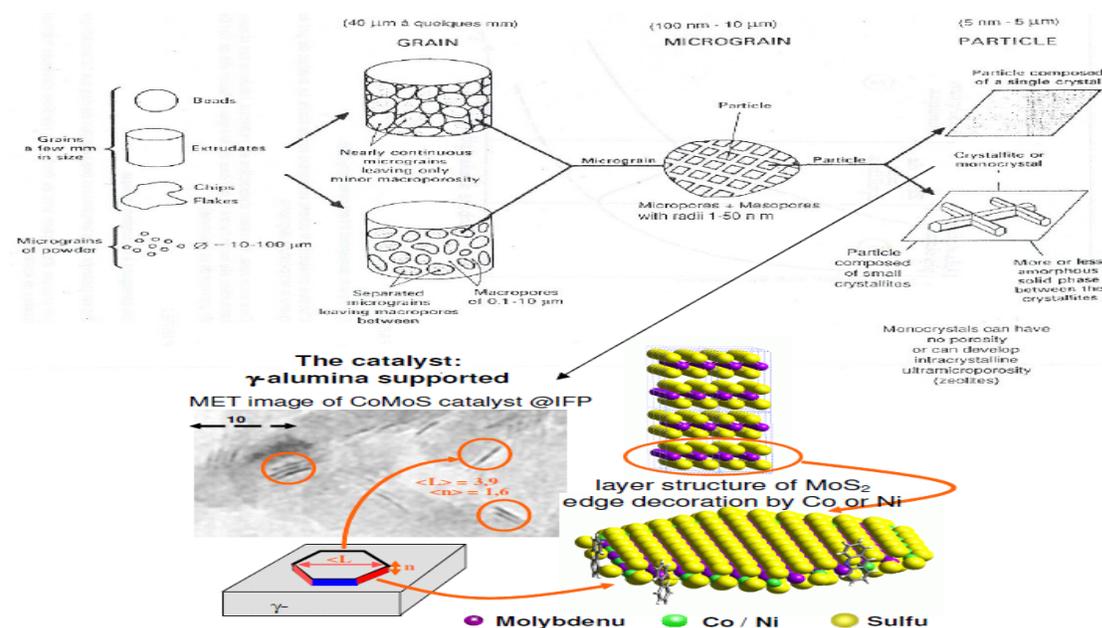


Figura 1.1.3. Granos de catalizador a escala atómica. Fuente: (Axens, 2007)

A escala macroscópica, el catalizador debe tener una buena resistencia mecánica para permitir su carga fácilmente sin romperse y soportar caídas de presión a través del lecho del catalizador en funcionamiento.

Capítulo 1: “Análisis bibliográfico”

Todos los catalizadores para hidrodesulfuración consisten en metales soportados en una base porosa (aluminio, titanio o magnesio). Los metales se dispersan en una delgada capa sobre toda la superficie del soporte dentro de los poros.

El cobalto u molibdeno son los dos metales más utilizados en los catalizadores de hidrodesulfuración. Normalmente se les emplea juntos en un catalizador. Esta combinación es la menos sensible a los venenos y la más universalmente aplicada para hidrodesulfuración, formando un catalizador bifuncional ácido / base (CoMo / Al₂O₃).

- ✓ La composición química típica es: CoO al 4 %, MoO₃ del 12 al 15 %, Al₂O₃ 86 a 81 %
- ✓ Propiedades de la estructura: Área superficial 150 a 320 m² / Porosidad 35 a 65 cc /100 g

Las velocidades de reacción para el caso de los catalizadores de hidrodesulfuración son limitadas por la difusión de los reactivos dentro de los poros y la del producto fuera de estos. La difusión puede incrementarse haciendo más pequeñas las partículas del catalizador.

1.1.3. Mecanismo catalítico y velocidad de reacción.

Las etapas de una reacción catalítica son:

- 1) Transferencia de masa (difusión) de los reactivos desde el seno del fluido hasta la superficie externa de la partícula de catalizador.
- 2) Difusión del reactivo desde la entrada del poro a través de los conductos del poro del catalizador hasta las inmediaciones de la superficie catalítica interna.
- 3) Adsorción del reactivo en la superficie del catalizador.
- 4) Reacción en la superficie del catalizador. Existen diversos mecanismos para las reacciones en superficies, dependiendo de cómo se lleva a cabo la adsorción.
- 5) Desorción de los productos de la superficie del catalizador.
- 6) Difusión de los productos desde el interior de la partícula hasta la entrada del poro en la superficie exterior.

- 7) Transferencia de masa desde los productos desde la superficie externa de la partícula hasta el seno del fluido.

En la Figura 1.1.4 se observa la representación gráfica del esquema de las etapas que transcurren en una reacción catalítica.

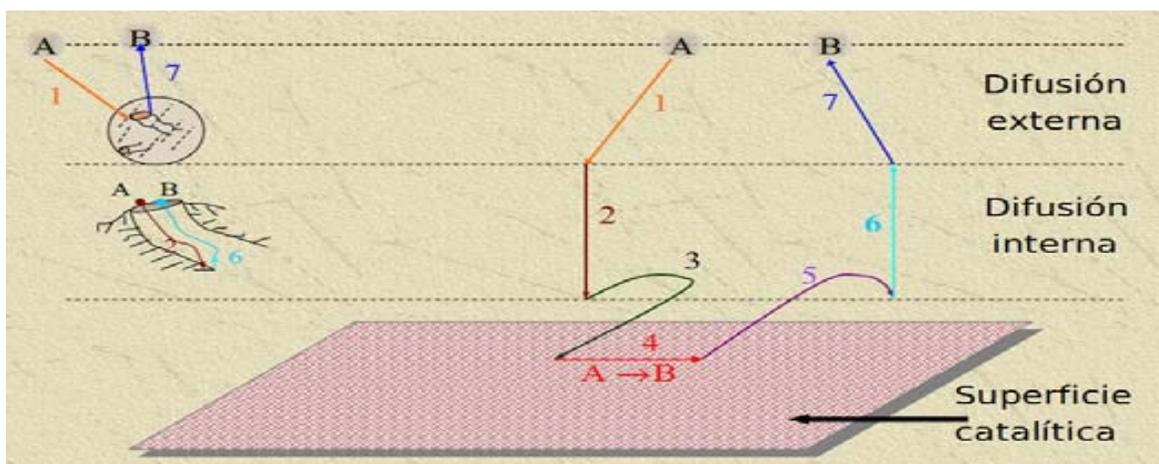


Figura 1.1.4. Pasos de una Reacción Catalítica. Fuente: (Fogler, 2001)

Cada una de estas etapas posee su propia expresión de velocidad, que las rigen, pero cuando se considera que ellas transcurren en serie (excepto la difusión por los poros que siempre transcurre en paralelo) entonces una de las mismas representará a la extensión global del proceso y esta será la más lenta dentro de todas.

1.2. Hidrotratamiento

El hidrotratamiento (HDT) es uno de los procesos químicos más importantes y de gran escala que incluye una gran cantidad de procesos catalíticos de refinación que apuntan a la eliminación de los compuestos no deseados presentes en los cortes de petróleo. Todos ellos usan hidrógeno que reacciona con las impurezas que se eliminarán.

Los procesos de hidrotratamiento pueden dividirse en dos grupos principales: procesos de hidropurificación donde se eliminan las impurezas, tales como el azufre (hidrodesulfuración - HDS), el nitrógeno (hidrodesnitrógenación - HDN), los metales (hidrodesmetalización - HDM), el oxígeno (hidrodesoxigenación - HDO); y los procesos de hidroconversión donde se cambia el peso molecular y la estructura de las moléculas orgánicas como son la hidrogenación (HYD), hidrodesaromatización (HDA), isomerización

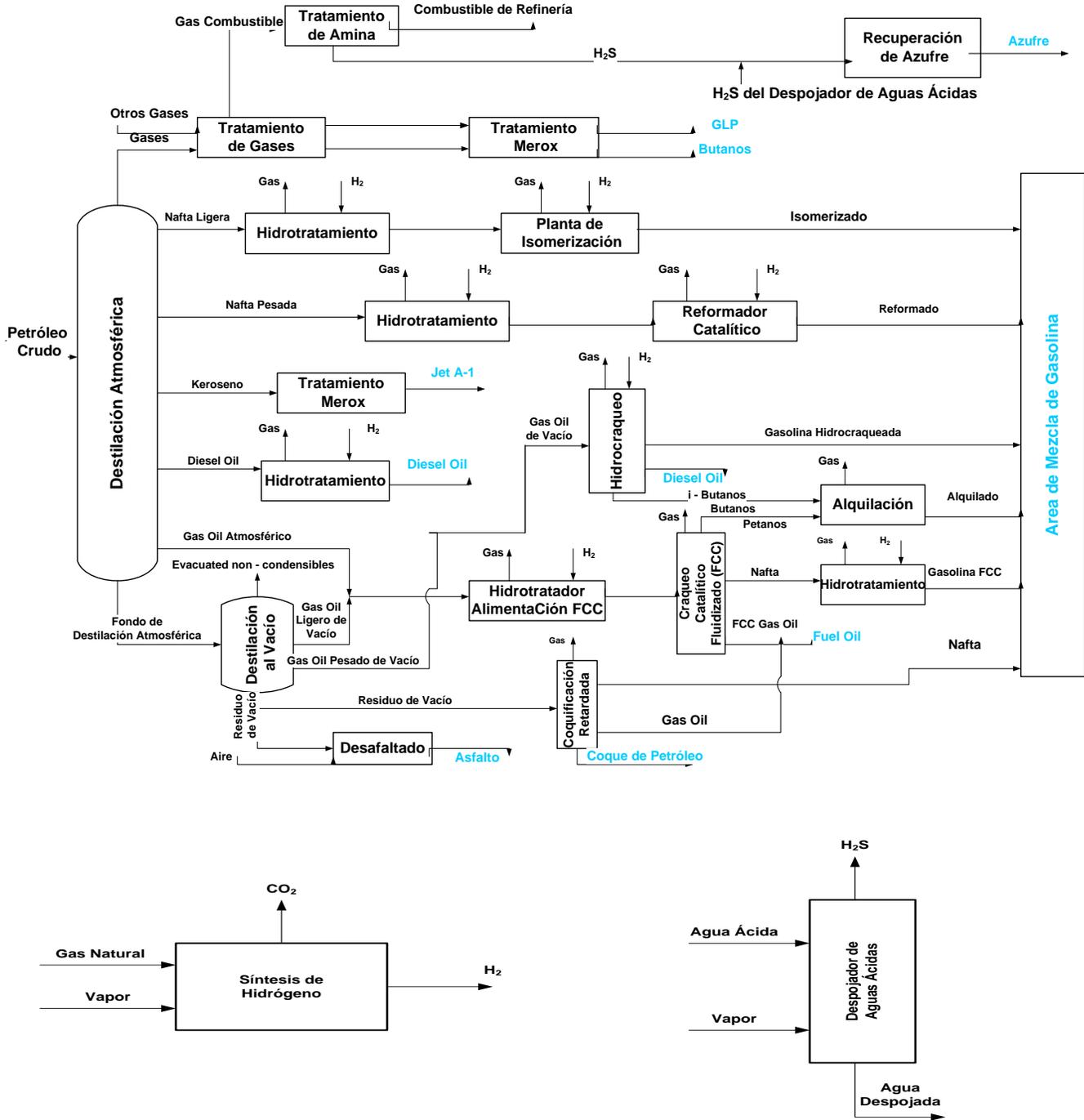
Capítulo 1: “Análisis bibliográfico”

(ISM) e hidrocrqueo (HCK) (Topsoe, y otros, 1996). Estos constituyen uno de los más importantes procesos catalíticos a nivel mundial, tanto que el mercado de catalizadores para refinación se estima que alcanzará para el año 2015 la suma de \$3,4 millardos, de los cuales los catalizadores de hidrotreatmento constituyen 45%.

A pesar de que los procesos de hidrotreatmento (HDT) son conocidos industrialmente desde 1930, los esfuerzos de la industria de refinación para satisfacer la tendencia mundial de especificaciones cada vez más exigentes en los combustibles, y así como la creciente demanda de combustibles para el transporte ha convertido al hidrotreatmento en un proceso cada vez más importante para las refinerías en los últimos años (Topsoe, y otros, 1996). Esto se evidencia en los importantes volúmenes de consumo de catalizador para dicho proceso en años recientes.

Una de las aplicaciones más importante de estos procesos lo constituye la hidrosulfuración, debido a que en las refinerías de petróleo, el azufre es uno de los mayores contaminantes. La Figura 1.1.5 presenta un esquema simplificado de una refinería con los principales procesos de transformación de petróleo, donde es posible apreciar que los procesos de hidrotreatmento se aplican a la mayoría de las corrientes.

Capítulo 1: "Análisis bibliográfico"



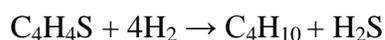
- ✓ Los productos terminados son mostrados en azul.
- ✓ Las aguas ácidas se obtienen de varios procesos de la Refinería.
- ✓ Los gases de entrada a la unidad de procesamiento de gases provienen de varias unidades de la Refinería.

Figura 1.1.5. Esquema simplificado de una refinería.

En la actualidad los procesos de hidrotratamiento se han convertido en las tecnologías ambientales claves que ofrecen oportunidades de ajustar la calidad de los productos en una relación costo-beneficio aceptable, sin embargo, para mantener un desempeño ambiental adecuado, las unidades de HDT requieren de una actualización constante de las formulaciones de catalizadores, lo cual sugiere diseños particulares de catalizador adaptado a cada corriente y a las condiciones de reacción.

1.2.1 Hidrodesulfuración

Las reacciones de hidrodesulfuración consisten en la remoción de azufre de las corrientes de refinerías en presencia de hidrógeno y un catalizador heterogéneo, para formar al hidrocarburo libre mientras que el azufre es eliminado como H₂S. Esta reacción es relativamente simple, exotérmica y generalmente se realiza a elevadas temperaturas. Como ejemplo de lo descrito anteriormente se presenta a continuación la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno:



En las reacciones de desulfuración de nafta ocurren comúnmente algunas reacciones indeseables como la recombinación del H₂S con las olefinas y/o la hidrogenación de estas. Ha sido demostrado que la reacción de hidrogenación de olefinas conlleva a una pérdida significativa en el número de octano, es decir reducción del MON y RON debido a cambios en las propiedades detonantes del producto (**Brunet, 2005**) (**Toba, 2007**)

Por tal razón se desea desulfurar la nafta evitando hidrogenar las olefinas para preservar octanaje de la gasolina manteniendo una alta desulfuración. Estas reacciones se detallan en el capítulo 2.

1.3 Catalizadores de Hidrotratamiento.

En los procesos de hidrotratamiento catalítico, usualmente se utilizan catalizadores de cobalto (níquel) – molibdeno (tungsteno) soportados sobre alúmina (CoMo / Al₂O₃, NiMo / Al₂O₃) (**Topsoe, y otros, 1996**). Como estos catalizadores son inactivos en su forma oxídica, un paso de sulfuración se debe realizar antes de su empleo en la reacción catalítica. En condiciones industriales, este paso de sulfuración se puede realizar empleando una carga que contenga una alta concentración de compuestos azufrados. Este paso es crucial para la

activación del catalizador, ya que afecta la formación de las fases activas y la vida útil del catalizador en fase sulfuro (**Topsoe, y otros, 1996**).

Tradicionalmente se expone el catalizador con un compuesto orgánico (agente sulfurante) que libera H₂S a temperaturas relativamente más bajas que los compuestos de azufre presentes en la carga, controlando la dosificación del mismo y evitando perder la actividad del catalizador durante esta operación.

Durante este paso los óxidos metálicos, es decir CoMo conjuntamente con MoO₃, se transforman en sulfuros activos metálicos. Existen varios agentes que sulfhidran usados con frecuencia para la activación de los catalizadores de HDS, tales como el disulfuro de carbono, sulfuro de dimetilo, disulfuro de dimetilo, entre otros.

La activación del catalizador es de suma importancia para convertir los óxidos metálicos en sulfuros y tener entonces los metales en su forma activa.

1.3.1 Causas que pueden provocar la desactivación del catalizador en el hidrot ratamiento.

Los catalizadores pierden actividad y selectividad de muchas maneras, por lo que se dedica mucho esfuerzo en el desarrollo de la medición de la desactivación y en el proceso de encontrar medios para minimizarla. La más común es el envenenamiento por impurezas en la alimentación, deposición de coque en la superficie del catalizador como resultado de reacciones colaterales y pérdida de la dispersión de los componentes activos por sinterización (coalescencia de las partículas para dar partículas más grandes, acompañadas por la pérdida de área superficial). (**Hawkins, 2013**) Algunos catalizadores sufren cambios físicos durante el funcionamiento normal; por ejemplo, una fase catalíticamente activa puede ser transformada en una fase inactiva. Componentes del catalizador pueden ser volátiles y vaporizarse gradualmente durante su uso; ejemplos son la sílice como soporte y óxidos de molibdeno presentes en los catalizadores de oxidación selectiva. (**Vogelaar, 2005**) (**Forzatti, y otros, 1999**) (**Baerns, 2011**)

La desactivación durante el curso del proceso es inevitable y representa un factor tanto técnico como económico en la mayoría de los procesos de refinación de petróleo. La desactivación por coquificación es causada por compuestos del carbono de alto peso

Capítulo 1: “Análisis bibliográfico”

molecular, los cuales se depositan en la entrada del poro limitando la dispersión de los reactantes y productos. La velocidad de desactivación del catalizador y por tanto su vida son dependientes tanto de la alimentación como de las condiciones de operación. **(Marinkovic-Neduein, y otros, 1997)**

En general, la desactivación del catalizador dado por la deposición de coque se incrementa con el incremento de la temperatura y el decrecimiento de la presión parcial de hidrógeno. Sin embargo cuando se trata de nafta ligera de destilación directa, la desactivación del catalizador por deposición de coque ocurre muy lentamente **(Antos, 2004)**. **(Cuevas Garcia, 2008.) (Scott Fogler, 2006)**.

Las variables de operación afectan el ciclo de vida del catalizador debido a su influencia en la velocidad de deposición de carbón en el catalizador. Hay una formación moderada de carbón durante los días iniciales de operación, pero la velocidad de incremento del nivel de carbón muestra una caída a niveles muy bajos en condiciones normales de operación. La temperatura es el referente con respecto a la vida del catalizador de hidrotratamiento. A mayor temperatura del catalizador incrementa la velocidad de reacción de formación de carbón, otros factores influyen igualmente. Una combinación de alta temperatura e inadecuada relación de hidrógeno - materia prima es muy perjudicial para la actividad del catalizador **(Bond, 2005)**.

La desactivación del catalizador es medida por el decrecimiento en la efectividad relativa del catalizador a condiciones fijas de operación después de un período de uso del mismo (días de corrida). Las causas primarias de desactivación son: (1) acumulación de coque en los centros activos del catalizador, y (2) combinación química de contaminantes (metales) procedentes de la alimentación con componentes del catalizador (quimisorción). La evolución en el tiempo de los dos efectos y su influencia en la actividad del catalizador de CoMo (pérdida de actividad) se presenta en la Figura 1.3.1.1. En operación normal, el nivel de carbón de 5 % masa puede ser admitido sin un decrecimiento significativo de la desulfurización, sin embargo, la habilidad de remoción del nitrógeno puede decrecer **(Beltramone, 2008)**.

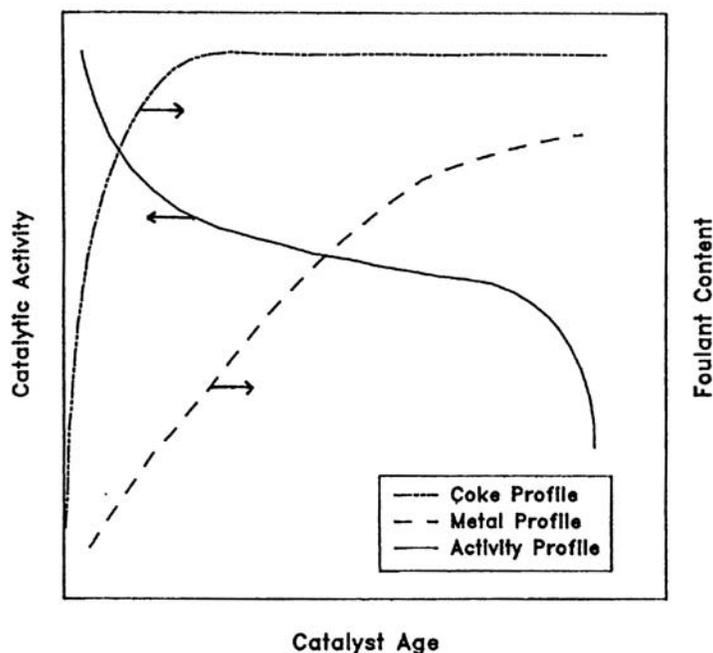


Figura 1.3.1.1. Actividad del catalizador de CoMo en función del coque y metales depositados (Ni, V). Fuente: (Raseev, 2004)

1.3.2 Tipos de desactivación del catalizador y posibilidades de regeneración

La clasificación de ésta varía según los diferentes autores, pero se puede considerar una tendencia general principalmente a tres tipos de desactivación: envenenamiento, sinterización y ensuciamiento: (Didier Ávila, 2012), (Bartholomew, 2001)

❖ Envenenamiento:

Se considera como tal la quimisorción fuerte de reactivos, productos o impurezas, sobre un centro catalíticamente activo. El veneno bloquea el centro activo y puede inducir a cambios en la superficie, resultando la formación de compuestos. En muchos casos el envenenamiento es irreversible requiriéndose el reemplazo del catalizador y es causada usualmente por la acumulación gradual de especies inorgánicas procedentes de la alimentación. Esta contaminación puede ser por arsénico, plomo, calcio, sodio, sílice y fósforo.

❖ Sinterización:

Es un fenómeno de degradación térmica que da lugar a la desactivación del catalizador por pérdida del área específica del mismo debido a un crecimiento de cristales en la fase catalítica, o bien pérdida del área del soporte por derrumbamiento. Es un proceso que tiene lugar a elevadas temperaturas y generalmente se acelera en presencia de vapor de agua.

Desde el punto de vista de la regeneración y debido a que la mayoría de los procesos de sinterización son irreversibles, es importante escoger las condiciones de operación adecuadas para que no se produzca.

❖ **Ensuciamiento:**

Consiste en una deposición física de especies procedentes de la fase fluida sobre la superficie del catalizador dando lugar a la pérdida de actividad por bloqueo de los centros activos del catalizador y por disminución del radio efectivo de los poros donde tiene lugar la reacción catalítica deseada. En aquellos casos en los que el grado de ensuciamiento es elevado, produciéndose depósitos pesados, se puede llegar a la desintegración de las partículas del catalizador e incluso al taponamiento de los espacios vacíos del reactor.

Según su naturaleza podemos diferenciar dos tipos de ensuciamiento. El primero debido a la deposición de metales o compuestos metálicos como, por ejemplo, depósitos de níquel, vanadio o hierro, y el segundo consiste en la deposición de material carbonoso o coque, en el catalizador. Entiéndase por coque, depósitos orgánicos formados por la descomposición de hidrocarburos

Las posibilidades de regeneración del catalizador y minimización de los efectos de la pérdida de actividad dependen en gran manera del tipo de desactivación. Los compuestos orgánicos del plomo se descomponen en el catalizador y la mayor parte se deposita en la porción superior del lecho catalítico como sulfuro de plomo. Los metales no se remueven del catalizador por regeneración. Cuando el contenido de metales, diferentes a la sílice, en el catalizador alcanza valores del 1 - 2 % masa, se debe considerar su reemplazo. El único modo certero de minimizar el efecto de las trazas de metales en el catalizador es limitar su entrada al sistema.

Cuando la cantidad de coque formado llega a 15 – 35 % en peso expresado en carbono, el catalizador se somete a regeneración. La acumulación de metales en el catalizador es el

resultado de las reacciones de desmetalización. Los metales se depositan sobre la superficie del catalizador en forma de sulfuros. La cantidad de vanadio así depositado puede alcanzar 30 - 50 % en peso en el catalizador.

El oxígeno disuelto, aunque no es veneno de catalizador, debe ser eliminado de la alimentación, porque, especialmente en presencia de olefinas, puede ocurrir un ensuciamiento excesivo del equipamiento especialmente en los intercambiadores de efluente - materia prima (UOP, 2003).

1.3.3 Factores operacionales que pueden incidir en la actividad catalítica y en su vida útil en los procesos de hidrotratamiento

Durante la operación de hidrotratamiento inciden variables del proceso que tienen un gran impacto en la conversión de la reacción, la selectividad, la actividad y estabilidad del catalizador: La presión total y la presión parcial de hidrógeno, la temperatura del lecho catalítico, la relación de H_2 / inyectado, la tasa del gas de reciclo y la pureza de H_2 , la velocidad espacial y el rango de alimentación fresca y todas ellas influyen decididamente sobre la actividad catalítica en la eficiencia del catalizador.

a) Presión total y presión parcial de hidrógeno:

La presión total de una unidad de hidrotratamiento se determina por el diseño del reactor y es controlada por la presión que se mantiene en el separador de alta presión. La presión parcial de hidrógeno, se calcula multiplicando la presión total por la pureza de hidrógeno (fracción molar H_2) del gas de reciclo. La definición del valor de la presión total del reactor se decide dependiendo principalmente de la naturaleza de la alimentación y la cantidad de impurezas a eliminar (es decir, la calidad de la alimentación y la calidad del producto deseado). En general, cuando un tratamiento con hidrógeno se realiza a altas presiones parciales de hidrógeno, se obtienen los siguientes efectos principales (Mehra, 2005) (Gruia., 2006) (Berg, 1973)

- El ciclo de vida del catalizador más largo
- La capacidad para el procesamiento de cargas más pesadas

- La capacidad de rendimiento superior
- La capacidad de conversión superior
- La mejor calidad del destilado

Dado a que la tasa de desactivación del catalizador se incrementará sustancialmente y el ciclo de vida del catalizador se reduce a baja presión del reactor debido a la formación de coque, un reactor de hidrogenación debe funcionar a la presión parcial de H₂ muy cerca del valor de diseño, pero las limitaciones del equipo restringen el funcionamiento a una presión cercana al valor de diseño, la única manera de aumentar la presión parcial de hidrógeno es mediante el aumento de la pureza del gas de reciclo, que se puede lograr con el aumento de la pureza del hidrógeno (H₂ producido).

A presiones parciales de H₂ más altas, la eliminación de impurezas es más fácil; sin embargo, los reactores serán más costosos y el consumo de hidrógeno aumenta, lo que puede convertirse en un factor de costo significativo para la refinería, por lo tanto el nivel de presión requerido para las especificaciones del producto estará limitado por el costo y la disponibilidad de la tecnología.

Como se ha explicado la presión del reactor juega un papel clave en el proceso de HDT para promover las reacciones químicas deseadas y evitar los efectos adversos. En realidad, el factor relevante en la termodinámica y la cinética de las reacciones, es la presión parcial de hidrógeno en el reactor, que resulta de la presión total (P_{total}) y la concentración de hidrógeno (X_{H₂}) en la fase gaseosa en el reactor:

$$\text{Presión parcial de H}_2 = P_{\text{total}} * X_{\text{H}_2}$$

Una presión parcial de H₂ alta acelera las reacciones de HDT deseables y favorece termodinámicamente las reacciones de hidrogenación de los ciclos aromáticos en las moléculas, que es un camino necesario en algunos mecanismos de reacción.

Además, una presión parcial alta H₂ inhibe los mecanismos de formación de coque y por lo tanto favorece fuertemente la estabilidad del catalizador y la duración del ciclo.

Por estas razones, para maximizar la presión parcial de H₂ una unidad de HDT funciona normalmente a la presión máxima permitida por el diseño del equipo. La presión parcial de H₂ también se maximiza mediante el aumento de la relación H₂ / HC, con un incremento de

esta relación aumenta la concentración de H₂ en el reactor.

b) Temperatura de reacción:

La temperatura del reactor generalmente determina los tipos de compuestos que se pueden eliminar de la alimentación del inyector y también ayuda a establecer la vida útil del catalizador. El aumento de la temperatura aumenta la velocidad de reacción y por lo tanto la eliminación de impurezas. Sin embargo, similar a la presión del reactor, hay límites a la temperatura máxima admisible, ya que dependiendo de la alimentación por encima de un cierto valor el craqueo térmico de los componentes de los hidrocarburos se hace más prominente, lo que puede conducir a la formación de cantidades considerables de hidrocarburos líquidos de baja masa-molecular y gases, y también la desactivación del catalizador mucho más rápidamente que a temperaturas inferiores. El craqueo térmico también produce olefinas, que cuando se hidrogenan, liberan calor, aumentando más la temperatura, así como las tasas de craqueo térmico, provocando dentro del reactor temperaturas superiores a los límites máximos seguros.

La temperatura tiene un efecto significativo en la promoción de reacciones de hidrotratamiento. Su efecto es ligeramente diferente para cada una de las reacciones que se producen. Cuando la temperatura se eleva, la desulfuración aumenta. La reacción de desulfuración comienza a tener lugar a temperaturas relativamente bajas como 230 °C, con la velocidad de reacción aumentando notablemente con ella. Por encima de 340 °C de temperatura sólo hay un ligero aumento en la eliminación adicional de compuestos de azufre.

La saturación de olefinas se comporta un tanto similar a la reacción de desulfuración con respecto a la temperatura, excepto que la eliminación de olefinas puede estabilizarse a una temperatura algo superior. Debido a que esta reacción es muy exotérmica, el contenido de olefinas en la alimentación deberá ser controlado y en algunos casos limitados, para mantener la temperatura máxima del reactor dentro de un rango de temperatura aceptable.

La temperatura es uno de los parámetros principales de funcionamiento de la unidad. El aumento o la disminución de la temperatura del catalizador es la forma más eficiente para que el operador ajuste la calidad y el rendimiento de los productos. De hecho, la actividad del catalizador se relaciona directamente a su temperatura de operación.

La temperatura del reactor de Hidrotratamiento debe ajustarse para que ocurra un hidrotratamiento completo de la nafta que es alimentada. La cinética de las reacciones de hidrotratamiento en las camas de catalizador es mejorada por un aumento de la temperatura. (Wiley, 2007). Pero la temperatura también es el principal factor que influye en la formación de coque y por lo tanto en la estabilidad del catalizador. Las altas temperaturas favorecen la acumulación de coque; incluso en algunas circunstancias puede suceder que la temperatura sea suficiente para alcanzar la limitación termodinámica de las reacciones de hidrogenación, que también tiende a favorecer la alta formación de coque.

El ajuste de la temperatura (aumenta) durante el ciclo del catalizador, y es la manera de compensar la desactivación del mismo y mantener la calidad de los productos. Esto significa que la temperatura determina la longitud del ciclo de vida del catalizador en la unidad: Una vez que se alcanza la temperatura de funcionamiento máxima admisible, el ciclo puede considerarse como terminado, excepto si la velocidad de alimentación se puede disminuir, o mejorar su calidad. (Weissman, y otros, 2014)

c) La velocidad espacial y la tasa de alimentación fresca.

Es una variable de proceso que normalmente se utiliza para relacionar la cantidad de alimentación que hace contacto con la cantidad de catalizador cargado dentro del reactor, en un tiempo determinado. La velocidad espacial (LSHV) normalmente se expresa sobre la base del volumen de hidrocarburos alimentados en una hora, entre el volumen de catalizador, por lo que su unidad de medida es h^{-1} .

La velocidad espacial es inversamente proporcional al tiempo de residencia, como tiempo espacial. Por lo tanto, un aumento en la velocidad espacial indica una disminución en el tiempo de residencia y así en la severidad de la reacción. Operando a un valor de velocidad espacial más alta y una velocidad de alimentación también más alta para una cantidad dada de catalizador se requiere una temperatura del reactor más elevada para mantener la misma hidrodesulfuración, es decir, la calidad del producto, resultando en un aumento de la velocidad de desactivación, reduciendo así la vida del catalizador.

El tiempo de residencia de la alimentación dentro del reactor es obviamente un parámetro clave de la cinética del HDT. Se calcula por la ecuación siguiente:

$$\text{Velocidad Espacial (h}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Flujo de Alimentación } \left(\frac{\text{m}^3}{\text{h}}\right)}{\text{Volumen de Catalizador (m}^3\text{)}} \quad (1.3.3.1)$$

Cuanto menor sea la velocidad espacial, mayor será el tiempo de residencia y así mayor la reacción de HDT que puede progresar a través del reactor.

Si se aumenta la velocidad espacial, manteniendo el mismo contenido de azufre en el producto, la temperatura del catalizador se debe aumentar para compensar la disminución en el tiempo de residencia.

d) La relación de H₂ / inyector, la tasa del gas de reciclaje y la pureza de H₂.

Aparte de las consideraciones económicas, el gas de reciclaje se utiliza para compensar el consumo de hidrógeno y por lo tanto para mantener su presión parcial dentro del reactor.

El uso de un alto exceso de hidrógeno (es decir, una elevada proporción de H₂ / inyector) asegura una adecuada conversión y la eliminación de las impurezas, debido al contacto físico eficiente del hidrógeno con el catalizador y los hidrocarburos; También, la deposición de carbono se reduce al mínimo, lo que reduce la tasa de desactivación del catalizador. Esto último es en realidad la razón principal para trabajar en una atmósfera de hidrógeno con alta concentración; de lo contrario, el catalizador se puede desactivar más rápido, debido a la formación de coque.

Otro beneficio importante de funcionar a alta presión parcial de H₂ es la reducción en la temperatura de arrancada inicial del reactor, lo que aumenta el ciclo de vida del catalizador. Pero hay un límite en el valor de la relación H₂ / inyector, ya que por encima de un cierto flujo de gas, el cambio en la presión parcial de hidrógeno será relativamente pequeña y no se obtendrán beneficios adicionales.

El aumento del flujo del gas de reciclaje aumenta la relación H₂ / hidrocarburo y la presión parcial de hidrógeno en el reactor. Además de esto, el objetivo del flujo de gas es despojar los productos volátiles de los líquidos del reactor, los que afectan a la concentración de diversos componentes en la fase líquida reactiva. La presión parcial de H₂ y la relación / hidrocarburo H₂ deben mantenerse muy cerca del valor de diseño; de otro modo, la vida del catalizador estará afectada negativamente.

Capítulo 1: “Análisis bibliográfico”

Alteraciones en las operaciones de la planta pueden dar lugar a pérdidas irreparables de las cargas completas de catalizador. Con sus graves consecuencias económicas.

En los reactores de hidrotreatmento, el hidrógeno es un reactivo necesario. El hidrógeno se suministra a la unidad de HDT desde la unidad de reformación catalítica directamente, o a través de una red de hidrógeno común, lo más puro posible. El gas fresco (reposición) es el gas rico en H₂, que entra a la unidad HDT. Prácticamente y por lo general, se ajusta su flujo para equilibrar la cantidad de H₂ consumido en el reactor, por lo que no es una variable independiente del proceso. Las impurezas del H₂ pueden inhibir la actividad del catalizador.

En una unidad de HDT es necesario el reciclaje del gas que contiene hidrógeno de forma continua en la sección de reacción, prácticamente el gas desde el tambor separador se envía de nuevo al tren de precalentamiento de la alimentación por un compresor de reciclado. El flujo de gas de reciclo debe ser considerado y se ajusta con respecto al flujo de alimentación de hidrocarburos. La pureza de hidrógeno se define como la relación H₂ / HC que es la relación de flujo puro de hidrógeno en el gas de reciclo (Nm³ / hora) para un flujo de alimentación (m³ / h), en la primera entrada del reactor.

$$\frac{H_2}{HC} = \frac{\text{Hidrógeno Puro } \left(\frac{Nm^3}{h}\right) \text{ en el Gas de Reciclo}}{\text{Flujo de Alimentación Fresco (m}^3 \text{ / h)}} \quad (1.3.3.2)$$

La pureza de hidrógeno y el gas de reciclo, son necesarias por las razones siguientes:

1. Para asegurar un suministro de hidrógeno suficiente en toda la cama del catalizador, con el fin de que las reacciones químicas deseables no estén limitadas localmente por la falta de H₂.
2. Para asegurar una concentración lo suficientemente alta de hidrógeno para promover las reacciones de HDT deseadas. Como cuestión de hecho, la termodinámica y la cinética de estas reacciones están fuertemente favorecidos por una alta concentración de hidrógeno en combinación con una alta presión.
3. Para inhibir o mitigar las reacciones no deseadas de coquización, por dos mecanismos: la alta concentración de hidrógeno actúa en contra de la termodinámica y cinética de las reacciones de coquización; además, el flujo de gas de reciclado contribuye a la extracción de los materiales condensables pesados que

se adsorben en el catalizador como precursores de coque; y posteriormente para maximizar la estabilidad del catalizador y la duración del ciclo y contribuir a una buena distribución de gas / líquido en los lechos de catalizador para un uso óptimo del catalizador.

La relación H_2 / HC depende del flujo de gas de reciclo y el contenido de (pureza) de hidrógeno. El paso del gas de reciclaje se define básicamente en el diseño de las características del compresor de gas de reciclo que normalmente se ejecutan a plena capacidad. Se compone esencialmente de H_2 , metano y etano, H_2S y pequeñas fracciones de GLP; su composición exacta depende de la temperatura y la presión del separador. Estos gases se forman en el reactor por hidrogenólisis o reacciones de craqueo, y también arrastrados por el gas de reposición. Esta es la razón por la que la pureza de gas de reciclo está fuertemente correlacionada con la composición del gas de reposición.

La pureza del gas de reciclo es típicamente de (5 a 15) % más baja que la pureza del gas de reposición. Se puede mejorar mediante la purificación (por membranas) o mediante el aumento del flujo del gas de reposición.

e) Calidad e impurezas de la alimentación

La calidad de la alimentación es un factor que puede influir en gran medida en el rendimiento de una unidad de HDT. En fase de diseño las condiciones de funcionamiento de una unidad, la presión, rango de temperatura, flujo de gas de reciclo y la pureza, flujo de alimentación, se establecen sobre la base de un caso de alimentación de diseño, y finalmente, teniendo en cuenta algunos casos de flexibilidad. Pero durante su vida la unidad puede tratar muchos tipos de alimentación, a veces muy diferentes de los casos de diseño y más o menos reactivos a las reacciones de HDT.

Las propiedades principales que deben considerarse son las siguientes:

- Composición de la alimentación
- El contenido de olefinas
- Contenido de di-olefinas
- Contenido total de azufre
- Contenido total de nitrógeno

- Densidad
- El contenido de aromáticos
- Destilación ASTM

En cuanto a la nafta, Axens hoy caracteriza esta alimentación elemento a elemento. Esto permite un enfoque completamente analítico de la cinética de los procesos de HDT de la nafta y especialmente los procesos catalíticos selectivos.

Por ejemplo, con respecto a la HDS, que es el objetivo principal de una unidad de HDT, el contenido total de azufre del alimentado es la información necesaria, pero no suficiente para saber qué nivel de azufre se tendría en el producto. El intervalo de destilación y especialmente su parte pesada (punto 95%) proporciona una información complementaria: cuanto mayor sea el punto del 95%, más pesados y refractarios son los compuestos de azufre que contiene la alimentación. Un aumento del contenido de nitrógeno es una indicación de la reactividad de la alimentación hacia la HDS, ya que los compuestos de nitrógeno son inhibidores de la actividad del catalizador. La densidad con respecto al rango de la destilación indica la aromaticidad de la alimentación, que también informa sobre su reactividad como compuestos aromáticos inhibidores de la actividad del catalizador. **(Rana, y otros, 2004) (Kumbilieva, y otros, 2008)**

Impurezas en la alimentación

La actividad del catalizador y la estabilidad puede verse afectada, ya sea temporal o permanentemente por los venenos presentes en la alimentación. Estas impurezas son principalmente, los metales y metaloides. Los metales son atrapados en el catalizador. La adsorción se produce preferentemente en las capas superiores de los lechos catalíticos y progresivamente se extiende hacia abajo. En la parte del catalizador afectada por estos compuestos, su actividad se reduce drásticamente. **(Fogler, 2006)**

1.4 Métodos para determinar la actividad catalítica.

Las unidades de hidrotratamiento operan a un valor WABT (temperatura promedio del lecho por masa del catalizador) diferentes durante el tiempo de funcionamiento, que son conocidos como temperatura de comienzo de la corrida (sor) (WABT_{sor}) y la temperatura final de la corrida (eor) (WABT_{eor}).

Capítulo 1: “Análisis bibliográfico”

Cuando se diseña una planta de hidrotratamiento, las simulaciones tienen que llevarse a cabo para al menos dos casos: en condiciones sor y eor. Las propiedades de la alimentación, la calidad deseada del producto, y el diseño del reactor son los principales parámetros que definen los valores de $WABT_{sor}$ y $WABT_{eor}$, así como el aumento de la temperatura durante el funcionamiento.

De forma práctica, el tiempo de funcionamiento de los reactores de hidrotratamiento, se corresponde con $WABT_{EOR} - WABT_{SOR} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cuando el WABT alcanza un valor cercano al límite máximo previsto, relacionado con la temperatura máxima de diseño del reactor, el catalizador tiene que ser reemplazado.

Para evaluar la evolución de la actividad del catalizador, comprobar que está normal o anticipar eventuales problemas, puede ser realizado un estricto seguimiento de los valores del WABT en cada momento.

Pero el WABT requerido a un tiempo dado en el reactor no depende solamente de la actividad del catalizador sino también de la calidad de la alimentación (azufre), flujo de alimentación, presión en el reactor, pureza de hidrógeno y severidad de la operación referida al azufre extraído de los productos.

El término WABT es más útil si se normaliza para estar libre de los efectos de calidad de la alimentación y los efectos de las condiciones del proceso. Bajo una operación de severidad constante ideal, se observa una tasa de desactivación lineal constante, en términos de $^{\circ}\text{C}$ o $^{\circ}\text{F} / \text{bbl} / \text{libra}$ de catalizador.

Una operación de severidad mayor, tal como una menor especificación de azufre en el producto, peor calidad de la materia prima o un mayor rendimiento, inevitablemente dará lugar a un requisito WABT superior, una velocidad de desactivación más alta y un ciclo de vida más corto.

Este es el propósito del WABT normalizado, eliminar el impacto de la variación de los productos, excepto la actividad del catalizador, de forma tal que la variación del WABT normalizado con el tiempo está solo dado por la variación de la actividad del catalizador (o desactivación). El WABT normalizado es generalmente calculado a partir de una base de referencia que puede ser el resultado de una prueba de corrida.

Capítulo 1: “Análisis bibliográfico”

El procedimiento de cálculo necesario para calcular el WABT normalizado básicamente responde a la pregunta:

¿Cuál sería el WABT si el hidrotreamiento fue operado bajo un conjunto estándar e ideal de condiciones basándose en las lecturas reales de las temperaturas del reactor?

Por ejemplo, los datos de la prueba ejecutada, muestran que, bajo el flujo de alimentación, el WABT del reactor y el contenido de azufre en la alimentación, se logra un cierto nivel de azufre en el producto. El primer paso consiste en calcular la constante de velocidad cinética de hidrodesulfuración (HDS) y posteriormente calcular un WABT normalizado, usando la ecuación de Arrhenius para el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción. **(Hu, y otros, 2001)**

La fórmula final sería:

$$T_0 = \frac{1}{\left(\frac{1}{T} + \frac{R}{E} \ln\left(\frac{k_{HDS}}{k_{HDS,0}}\right)\right)} \quad (1.4.1)$$

Dónde:

T_0 = temperatura normalizada en la unidad absoluta

T = temperatura medida en la unidad absoluta

R = constante de la ley de los gases

E = energía de activación de HDS.

Si la unidad absoluta para la temperatura es en grados Kelvin, la constante de velocidad del gas es de 1,987 cal / mol / ° K y la energía de activación en cal / mol. La energía de activación para HDS está en el intervalo de 16.000 hasta 21.000 cal / mol para las naftas.

El procedimiento anterior puede usarse si las únicas variaciones en la operación son la velocidad de alimentación y el contenido de azufre en la alimentación y el producto. Sin embargo, si existen diferencias significativas en las propiedades de la alimentación (por ejemplo, aromaticidad, alimentación más pesada, tipo de crudo), un efecto más complicado de la propiedad de la alimentación debe ser incorporado en la fórmula de normalización. También se deben considerar otros factores, como la presión parcial de hidrógeno, y los efectos del envenenamiento por HS.

Por definición la tendencia del WABT normalizado es un estimado de la velocidad de desactivación, usualmente expresado en °C / mes.

Hay diferentes métodos de estimación del WABT normalizado o formas que conducen a evaluar la actividad del catalizador, distinguiéndose dos métodos fundamentales. (**Berg, 1973**), (**Axens, 2007**)

1.4.1 Método pseudo-cinético

Método basado en un modelo pseudo-cinético conocido como “Punto de vértice”. Este método es generalmente empleado cuando se requiere una aproximación grosera de la unidad o cuando se colecta solo una pequeña cantidad de valores del sistema.

La ecuación básica de este método se muestra a continuación:

$$dS / dt = - k * [S] n * [pp H_2] m \quad (1.4.1.1)$$

$$\text{Con } K = K_o * e^{-E_a / RT}$$

Dónde:

S: Concentración de azufre, en mg/L

t: Tiempo, en días de corrida

ppH₂: Presión parcial de hidrógeno, en kgf/cm²

E_a: Energía de activación, en kcal/mol

R: Constante de los gases, en kg/cm² L mol⁻¹ K⁻¹

K_o: Actividad del catalizador en kcal/mol

T: Temperatura, en °C

Este método está limitado porque no tiene en cuenta el cálculo del WABT y el efecto cero de azufre (es más difícil remover los últimos mg/L de azufre).

Con solo unos parámetros de operación el modelo pseudo - cinético da una buena primera aproximación y es muy útil cuando las correlaciones no existen para las predicciones.

1.4.2 Método correlativo

Método basado en un modelo correlativo fundamentado en experiencias de plantas piloto. Es relativamente exacto y permite un seguimiento cercano de la actividad del catalizador, a través de correlaciones de curvas obtenidas en dichas plantas pilotos con respecto a la planta a nivel industrial

Las correlaciones son desarrolladas para un tipo de alimentación por ejemplo, nafta de destilación directa, con un catalizador particular y en la planta piloto del Instituto Francés del Petróleo (IFP).

Estas correlaciones están sustentadas en más parámetros que el modelo pseudo - cinético lo que permite una evaluación más exacta de la actividad del catalizador. Las mismas son realizadas por la firma suministradora del catalizador, en este caso Axens - (Axens, 2007).

A partir del modelo correlativo las curvas dedicadas a una unidad en particular pueden ser trazadas como:

$HDS = f(LHSV, ppH_2)$ contra diferentes WABT.

$HDS = f(WABT)$ contra diferentes LHSV, TMP, ppH₂.

Esta familia de curvas obtenidas se trazan a partir de los modelos de correlación que han sido especialmente dedicados a un caso particular y no puede ser usado en otros.

1.5 Métodos de investigación

1.5.1 Método Delphi

El método de Delphi se encuentra dentro de la familia de los métodos investigativos. Es especialmente útil cuando no se pueden satisfacer los requerimientos de acumulación de información que exigen los métodos comprendidos en las otras familias de técnicas, pero si cuando se cuenta con un conjunto de personas - expertos - que pueden ofrecer visiones prospectivas razonablemente sólidas sobre los asuntos que desean estudiarse, por lo que el autor considera que es el que más se adapta para aplicar en esta investigación.

1.6 Proceso de regeneración de los catalizadores de hidrotratamiento.

El ciclo de vida del catalizador depende de su actividad y cesa cuando la misma ya no es capaz de asegurar la obtención del grado de hidrofinación necesario de la nafta, a pesar de que el proceso se desarrolle a la temperatura máxima permisible. (Axens. , 2005).

La regeneración consiste en quemar el coque y el azufre asentados sobre el catalizador durante todo el proceso de operación. La cantidad de coque depende de la naturaleza de la materia prima tratada, el nivel de hidrotratamiento deseado y las condiciones a las cuales se desarrolla. (Argyle, y otros, 2015).

Al aumento de depósitos sobre el catalizador contribuyen los siguientes factores:

- ✓ El largo período operativo del catalizador.
- ✓ La caída de presión del proceso.
- ✓ La subida de la temperatura del proceso.

Sobre la aceleración del proceso de formación de coque influye la disminución de la velocidad volumétrica de conducción de la materia prima y el aumento de la tasa de circulación del gas hidrogenado.

La regeneración de los catalizadores se realiza ex situ o in situ.

En la primera es necesaria la extracción del catalizador y regenerarlo en otra planta restableciendo sus propiedades y posteriormente proceder a su recarga en el reactor.

La regeneración in situ es ejecutada en el propio equipo (reactor), aprovechando las facilidades tecnológicas, empleando una mezcla de aire - vapor (NEFTECHIMPROMEXPORT, 1985) o una mezcla de aire-nitrógeno. (Axens., 2005), de acuerdo al fabricante del catalizador.

El procedimiento de regeneración contempla: (1) la preparación de la unidad para la regeneración (disminución de inyectos, hidrogenación para la desorción de productos residuales del petróleo, soplado del sistema con gas inerte y vacío, conexión del sistema de regeneración); (2) regeneración (tratamiento del catalizador con vapor/nitrógeno, quema del

Capítulo 1: “Análisis bibliográfico”

coque hasta 530 °c, calcinación a 530 °c, tratamiento con vapor/nitrógeno, a una presión no mayor de 3 kgf/cm²); (3) restablecimiento del sistema de operación normal.

(Axens., 2005), especifica que cuando una de las siguientes situaciones ocurre, es tiempo de regenerar el catalizador:

- El incremento de la temperatura no permite obtener los productos con las especificaciones deseadas o los rendimientos han sido muy reducidos que no es posible seguir operando la unidad económicamente.
- Se ha alcanzado el máximo de temperatura en los reactores.
- La caída de presión en los reactores no permite un flujo suficiente del gas de reciclo.

Se asume que estas situaciones son el resultado de la deposición de coque.

Al procedimiento de regeneración con el uso de nitrógeno y aire se le denomina procedimiento seco. Como regla general, el vapor no debe ser usado para la regeneración de catalizadores de Axens. El vapor puede ser usado para la regeneración de algunos catalizadores específicos. El catalizador de hidrotratamiento HR-406 no resiste una regeneración con vapor (Axens., 2005).

CONCLUSIONES PARCIALES

La catálisis es un tema amplio y complejo que se documenta en muchas y variadas fuentes, sin embargo, la catálisis industrial es un campo competitivo, y muchos conocimientos prácticos son privados.

La literatura consiste en patentes, libros, revistas, y documentación comercial, pero hay una falta de resultados cuantitativos que caractericen el comportamiento de los catalizadores industriales bajo condiciones de procesos reales, es difícil encontrar datos sobre el comportamiento de catalizadores a largo plazo con impurezas y materias primas industriales multicomponentes.

Los catálogos de los proveedores de catalizadores son valiosas fuentes de información.

Estos proveedores pueden estar dispuestos a compartir información y dar opciones técnico comercial, para mejorar sus posibilidades de venta.

De un análisis de la literatura se puede concluir:

1. La actividad de un catalizador da la medida de:
 - ❖ Conversión: mol de reactivo transformado por mol de reactivo inicial.
 - ❖ Velocidad de reacción: mol de producto obtenido por volumen de catalizador por tiempo.
 - ❖ La velocidad de la reacción en relación al catalizador utilizado.
2. Durante el ciclo de operación, la actividad del catalizador se puede calcular según diferentes metodologías planteadas por diversos autores, haciéndose énfasis en el método correlativo.
3. En la pérdida de la actividad catalítica influyen muchos factores, siendo los más relevantes en los procesos de hidrotratamiento, la presión total y la presión parcial de hidrógeno, la temperatura, la velocidad espacial y la tasa de alimentación, la relación H_2 /inyecto y la pureza del H_2 .
4. Los necesarios tratamientos de regeneración de los catalizadores sólidos, pueden conducir a una disminución de su vida útil.
5. Las posibilidades de la regeneración de los catalizadores sólidos, está en dependencia al tipo y grado de inactivación que estos presenten.

CAPÍTULO 2

CAPÍTULO 2: Materiales y métodos

2.1. Descripción del proceso tecnológico.

2.1.1. Descripción del proceso tecnológico de la unidad de hidrofinación de nafta de la refinería “Camilo Cienfuegos”

Un diagrama del flujo tecnológico de la unidad de hidrofinación aparece en el **Anexo 2.1.1.1**

El objetivo fundamental de la unidad de hidrofinación de nafta es la refinación preliminar con hidrógeno de la materia prima, para eliminar los compuestos nitrosos y sulfurosos en presencia del catalizador de Co - Mo soportado en Al_2O_3 , así como estabilizar este producto hidrogenado para su envío en los parámetros requeridos a la unidad de reformación catalítica.

En el inyector a esta unidad fracción (70 – 180) °C proveniente de la destilación atmosférica es necesario observar el contenido de plomo, arsénico y otros metales, ya que pueden provocar la desactivación permanente del catalizador, un máximo de azufre de 500 mg / l y de nitrógeno de 30 mg / l. (NEFTECHIMPROMEXPORT, 1985).

En esta unidad el suministro de materia prima se encuentra en el orden de los 63 m³/h de fracción (70 – 180) °C desde el área de tanques intermedios dirigiéndose al tambor de materia prima D-201 a una temperatura de 40 °C y una presión de 5 kgf/cm². La bomba de inyección de materia prima (P-201/R) succiona la fracción (70 – 180) °C desde el tambor (D-201) y la descarga al nudo de mezcla para combinarse con gas hidrogenado circulante, suministrado por el compresor de pistón (C -201/R), a un flujo entre (17450 a 21150) Nm³/h a una temperatura de 70 °C y una presión de 39 kgf/cm².

En el tambor B-206 se separa el gas hidrogenado enriquecido por la parte superior que va al separador de succión B-203, del Compresor C-203 para reponer las pérdidas de presión en el sistema.

Después del nudo de mezcla la fracción (70 – 180) °C con gas hidrogenado, pasa al precalentamiento en los intercambiadores (3, 2, 1-E-201), los cuales trabajan en serie. Este producto pasa del intercambiador al horno (F-201) donde alcanza la temperatura de

reacción (266 – 330) °C y presión de 35 kgf / cm², para dirigirse, posteriormente al reactor (R-201).

En el reactor (R-201) de lecho fijo de catalizador de cobalto y molibdeno sobre soporte de alúmina, tiene lugar la hidrogenación de los compuestos orgánicos sulfurosos, nitrosos y oxigenados con desprendimiento de hidrógeno sulfurado, amoníaco, agua y la eliminación de metales pesados presentes en la materia prima. La velocidad espacial de la conducción de materia prima al reactor (R-201) es de 2,5 h⁻¹. En el tambor (B-201) ocurre la separación del producto hidrofinado inestable del gas hidrogenado circulante que sale por la parte superior y va al separador (B-202) y posteriormente a la succión de los compresores (C-201). Adicionalmente en el (B-202), tiene lugar la separación de las gotas del producto inestable del gas hidrogenado.

En el bloque de Estabilización ocurre la separación de los productos de la hidrofinación (sulfuro de hidrógeno, agua y amoníaco) del hidrogenado estable. El hidrogenado inestable pasa a la Torre Estabilizadora (T-201) y entra en los platos 16 y 19. En esta Torre a una presión de 12,5 kgf/cm², y a una temperatura de 140 °C en el tope y de 249 °C y 13 kgf/cm² en el fondo se separa el hidrogenado de los productos formados en el bloque de hidrofinación.

La fracción (70 – 180) °C estable (nafta hidrofinada estable) sale por la carcasa a 145 °C y una presión 12 kgf / cm² y descargada al bloque de Reacción de Reformación. Antes de la succión de las bombas el producto pasa a través de los filtros de productos hidrogenados (1,2-V-204), con la finalidad de eliminar posibles impurezas hacia el bloque de reacción de reformación (NEFTECHIMPROMEXPORT, 1985)

2.1.2. Descripción del reactor de hidrofinación R-201

Un esquema del reactor (R-201) aparece en el **Anexo 2.1.2.1**

El reactor catalítico (R-201) es de lecho fijo, vertical, cilíndrico, con flujo de alimentación axial continuo, heterogéneo (catalizador sólido y reactantes en forma gaseosa) y adiabático (aislado del medio exterior, la variación de temperatura dentro del reactor viene determinada por el calor de reacción, la que es ligeramente exotérmica) de diámetro 2200

Capítulo 2: “Materiales y métodos”

mm, altura de cama catalítica de 6800 mm y de volumen de catalizador de 25,5 m³, presión de operación máxima de diseño: 48 kgf/cm², temperatura del medio de operación: 400 °C.

Fluido de trabajo: 85 % vol., sulfuro de hidrógeno hasta 0.3 % vol., cloruro de hidrógeno: 2 mg por cada unidad de humedad, fracciones de hidrocarburos hasta densidad de 0.75 kg/m³

El reactor es cargado (carga densa) (**anexo 2.1.2.2**) en marzo del 2008 con catalizador HR-406 de la siguiente forma:

En la parte superior: 540 kg de ACT 108; 390 kg de ACT 077 y 825 litros de esferas de cerámica de 25 mm de diámetro.

Carga de 18525 kg de catalizador cobalto - molibdeno HR-406.

En el fondo: esferas cerámicas de 25 mm y de 12 mm de diámetro. Ante la falta de esferas cerámicas de 6 mm se cargan 405 kg de catalizador GO-70 (Co - Mo, sobre base alúmina de 2 mm de diámetro).

Para asegurar un bajo incremento de la caída de presión (**Axens, 2007**) propone dos capas de ACT 077 y ACT 108. El ACT 077 es un inerte de poros macroscópicos de alúmina en una alta fracción de vacío para proveer una eficiente captura de partículas y otros contaminantes contenidos en la alimentación. El riesgo de bloqueo y de formación de aglomeraciones en el tope de la cama catalítica es grandemente reducido y el ciclo de vida del catalizador se extiende hasta la parada de la Unidad.

La siguiente capa es de ACT 108 (anillos cerámicos inertes) que permite optimizar el tamaño del gradiente a lo largo de la cama catalítica y provee una alta fracción libre para el atrapado de partículas.

- ❖ Las condiciones de operación de la unidad de Hidrofinación (Anexos 2.1.2.3)

El comportamiento del catalizador HR-406 se prevé que sea: WABT SOR- 266 °C, WABT EOR- 330 °C y un largo de ciclo mayor de 10 años (**Axens, 2007**)

- ❖ El comportamiento esperado por diseño del catalizador HR-406 (Anexo 2.1.2.4)
Tomado de (**Axens, 2007**)

2.1.3. Reacciones que ocurren en el reactor:

Las reacciones involucradas en este proceso se pueden clasificar como reacciones químicas

deseadas y reacciones químicas indeseadas.

Reacciones Químicas Deseadas: Eliminación de azufre; de nitrógeno; de compuestos oxigenados; eliminación de metales.

Las reacciones de Hidrogenólisis del C-S, C-N y C-O conllevan al rompimiento de los enlaces respectivos. Estas reacciones son denominadas como desulfurización, desnitrificación o hidrogenación de compuestos oxigenados (desoxigenación) según corresponda.

Reacciones Químicas Indeseadas: Hidrocraqueo: Las reacciones de Hidrocraqueo son indeseables porque consumen H_2 , producen compuestos ligeros disminuyendo los rendimientos de productos y reducen la pureza de Hidrógeno en el gas de reciclo.

Saturación de Aromáticos y la Coquización: El coque se produce por la condensación y polimerización sobre la superficie del catalizador de moléculas de aromáticos pesados. El coque producido se deposita sobre el catalizador provocando su desactivación. Se puede disminuir con temperaturas de operación lo más bajas posibles, con alta presión parcial de hidrógeno y un menor tiempo de residencia del Hidrocarburo sobre el catalizador.

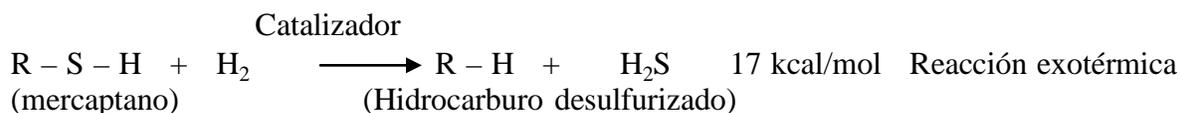
a. **La hidrodeshulfuración:** está regida por la siguiente ecuación general:



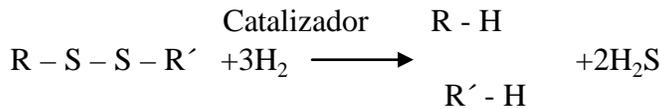
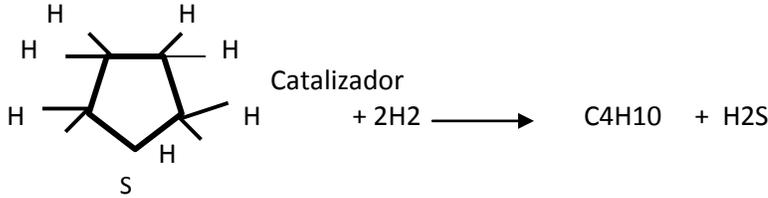
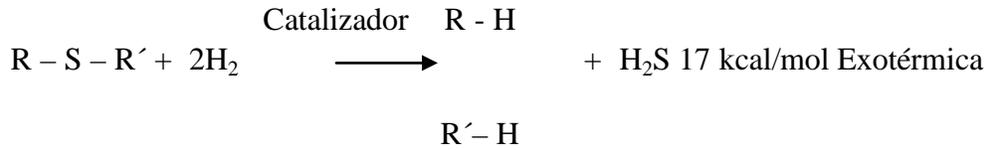
En las reacciones de desulfurización el compuesto de azufre reacciona con el hidrógeno en presencia del catalizador a condiciones controladas, lo que origina la eliminación del azufre en forma de H_2S que es separado en la sección de fraccionamiento.

Las reacciones de hidrodeshulfuración se pueden realizar a partir de varios mecanismos y dependen del tamaño molecular y de la estructura del compuesto que contiene el azufre, es por esto que en orden creciente de dificultad de eliminación se tienen las moléculas sulfuradas de tiofeno, benzotiofeno o dibenzotiofeno.

En las siguientes fórmulas químicas la letra R y R' corresponden a cadenas de Hidrocarburos (Carbón e Hidrógeno) solamente. Veamos las reacciones principales:



Capítulo 2: “Materiales y métodos”



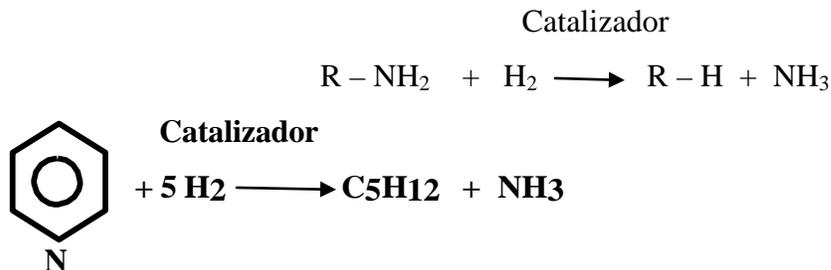
De forma general estas reacciones se comportan de la siguiente forma:

- Estas reacciones presentan un consumo de Hidrógeno particularmente más elevado si la alimentación es rica en compuestos de tiofeno.
- Producen H_2S .
- Son exotérmicas
- En condiciones de operación son reacciones completas
- Son rápidas con excepción de la desulfurización de los compuestos de tiofeno que son más lentas.

Desde el punto de vista cinético:

- Se incrementa con la temperatura
- Se incrementa con la presión y mayormente con la presión parcial de hidrógeno.
- Un catalizador diseñado para esta selectividad

b.- La hidrodensnitrógenación: En la reacción química con Hidrógeno el Nitrógeno es removido como NH_3 y fácilmente eliminado en el tratamiento en la corriente de la sección de fraccionamiento. Veamos un ejemplo de este tipo de reacción:



Piridina

Las características generales de este tipo de reacciones son:

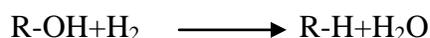
- Consumen Hidrógeno
- Producen NH_3
- Son exotérmicas
- Son reacciones completas de acuerdo a las condiciones de operación
- Son mucho más lentas que las reacciones de HDS

Desde el punto de vista cinético:

- Al incrementar la temperatura se acelera la reacción
- Al incrementar la presión se acelera la reacción
- Requiere de un catalizador selectivo específico.

c.- La hidrodesoxigenación: Las reacciones de eliminación de Oxígeno en presencia de Hidrógeno, producen agua.

Para los alcoholes y fenoles



Similar a la hidrodesnitrogenación, la desoxigenación es más difícil que la desulfurización. Los compuestos oxigenados no son un problema significativo en las naftas vírgenes, pero están con prevalencia en las naftas sintéticas y craqueadas.

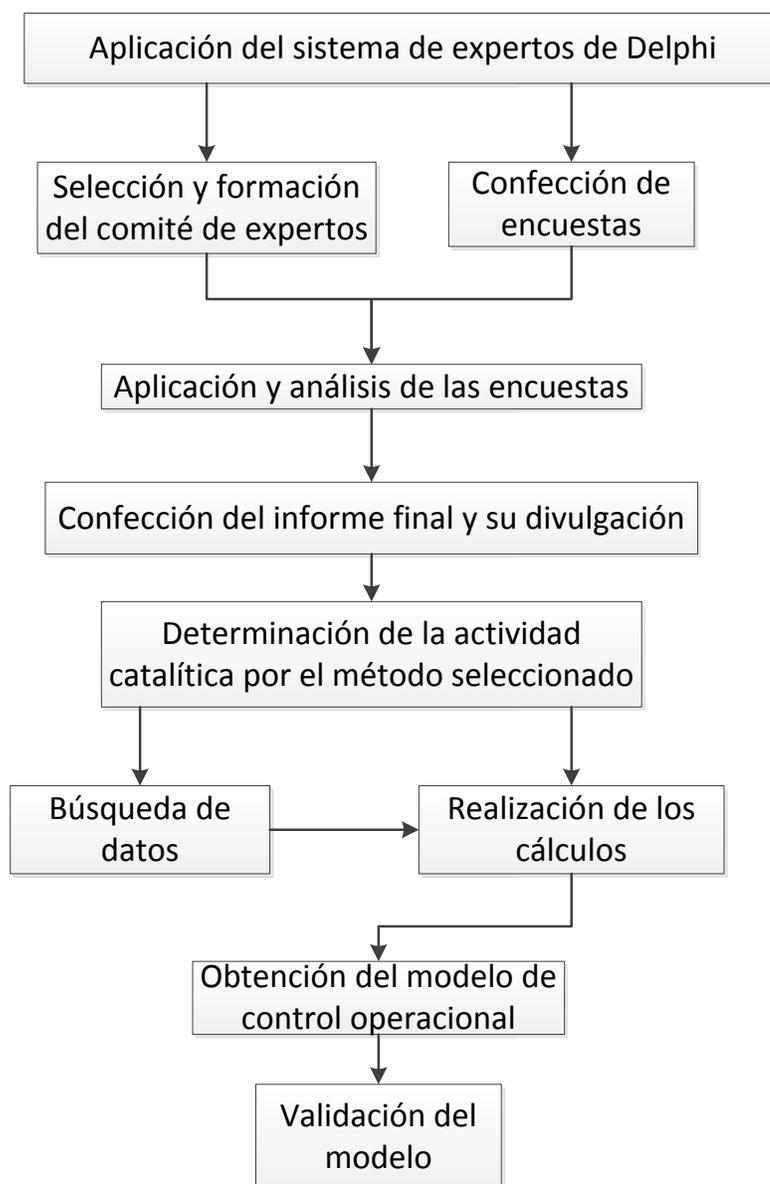
En los combustibles más pesados (gas oíl) se encuentran ácidos nafténicos y fenoles

d.- Reacciones de Desmetalización: Eliminación de metales pesados. (As, Pb, Cu, Ni, Va)

Los metales están presentes en las alimentaciones más pesadas pero pudieran estar en los destilados más livianos por contaminación del crudo o de las fracciones, en la propia refinería. Los compuestos organometálicos se craquean y el metal queda atrapado en los poros del catalizador.

2.2. Metodología para la investigación.

Mediante el diagrama de bloques se presenta gráficamente la secuencia de las etapas que se realizan para la obtención del método de determinación de la actividad del catalizador de hidrofinación de nafta de la Refinería Camilo Cienfuegos.



2.2.1. Aplicación del método Delphi como estrategia metodológica

➤ Aplicación de método Delphi

El método de Delphi consiste en someter a un grupo de expertos o especialistas al llenado sucesivo de dos o más formularios destinados a recolectar sus opiniones y visiones sobre el futuro del tema en cuestión. Cada instancia de llenado del formulario se denomina ronda.

Uno de los objetivos básicos de un Delphi consiste en el logro de pronósticos que sean el producto de consensos lo más sólidos posibles. La vía para alcanzar este consenso supone que, en las rondas posteriores a la primera ronda, cada experto que ha realizado pronósticos que se desvían en algún grado de los pronósticos más consensuados tenga la posibilidad de modificar su respuesta. Para ello se le presentan los resultados de la pregunta específica en que ha existido tal desviación, y se le propone que la reconsidere si encuentra argumentos razonables para ello. De lo contrario, debe ratificar su respuesta anterior.

El resultado final del Delphi es un conjunto de pronósticos más o menos consensuados sobre los diferentes temas y aspectos presentes en el cuestionario, a lo que se añaden las innovaciones producto de las respuestas a preguntas abiertas. Dicha información, materializada en una base de datos susceptible de diversos tratamientos estadísticos, permite la construcción de escenarios más o menos probables de concretarse en el horizonte futuro; y, naturalmente, también admite interpretaciones que trascienden la información puramente estadística producida a partir del Delphi. (Linstone, y otros, 1975), (Campo, 2014)

El éxito del método Delphi dependerá del número de rondas y el tipo de retroalimentación. Al no ser imprescindible la presencia física de los expertos, se eliminan los problemas derivados de la distancia y las complejidades de organizar reuniones presenciales, y se garantiza la confidencialidad, reduciendo las posibles influencias entre los miembros. Además, la fluidez del intercambio de información enriquece las conclusiones definitivas. (Astigarra, Eneko, 2015) (Varela, 2012)

Fases del método:

1. Definición del problema sobre el que alcanzar consenso:

Selección de un método para la estimación de la actividad del catalizador de hidrofinación de nafta.

2. Selección de los expertos:

Primeramente se determina el número de expertos, (de acuerdo a la literatura el número debe estar entre 11 y 24) para ello se elabora una lista (en este caso de 16) con los candidatos a participar, que deben cumplir con ciertos requisitos, es decir, deben poseer conocimiento sobre el tema, (Dr., MSc., Lic., Ing.), profesionalidad y ética en el puesto de trabajo, años de experiencia, lo que determina además el nivel de responsabilidad y conocimiento, relevancia de sus trabajos, en la posición que ocupan, en lo destacado de sus opiniones, creatividad, disposición a participar, capacidad de análisis y pensamiento lógico, así como su espíritu de trabajo en equipo.

Se determina el coeficiente de competencia ($K_{competencia}$) de cada uno de ellos, lo que representa el parámetro a tenerse en cuenta para seleccionar cuáles serán los participantes. Se obtiene de la manera siguiente:

$$K_{competencia} = K_c + K_a$$

Donde:

K_c – Promedio de los valores que el candidato le confiere a cada aspecto que se evalúa en una encuesta presentada. Para ello deben elaborar su autoevaluación de forma anónima con una encuesta para la selección de los expertos que contribuirán al desarrollo del estudio.

K_a – Coeficiente de argumentación, dado por la sumatoria de los valores adquiridos en cuanto al grado de influencia de cada una de las fuentes de argumentación

Los resultados se clasifican según:

- La competencia del experto es Alta (A): Si $K_{competencia} > 8$
- La competencia del experto es Media (M): Si $5 < K_{competencia} \leq 8$
- La competencia del experto es Baja (B): Si $K_{competencia} \leq 5$

Una vez aplicado este método se obtuvo como resultado:

❖ **Coefficientes de competencia de los candidatos (Anexo 2.2.1.1)**

De los candidatos propuestos para el desarrollo de la investigación, ninguno presenta evaluación de baja competencia, mientras 9 resultan evaluados de alta competencia, los cuales son finalmente seleccionados.

❖ **Relación de expertos (Anexo 2.2.1.2)**

3. Desarrollo de la primera ronda, en cual los expertos cumplimentan las preguntas del Cuestionario 1 y la reenvían a los encargados de su análisis:

Este primer cuestionario se realiza para determinar el nivel de actualización tecnológica sobre el problema a resolver, así como para que conozcan su papel en el desarrollo de la investigación.

❖ **Cuestionario 1 (Anexo 2.2.1.3)**

4. Preparación y envío de los cuestionarios de la segunda ronda: Cuestionario 2:

Este segundo cuestionario se realiza para poder evaluar y determinar el mejor método para la estimación de la actividad del catalizador de hidrofinación de nafta. Se ofrece una explicación de cada uno de los métodos, ventajas y desventajas, para que cada experto pueda realizar una correcta selección.

Para asignar una evaluación a estos métodos tenga en cuenta los aspectos siguientes:

- ✓ El método seleccionado hace utilización del sistema de datos disponible en la Refinería, (Exaquantum)
- ✓ Es complejo en su ejecución y entendimiento
- ✓ Se considera correcta su exactitud y precisión
- ✓ Permite sistemáticamente conocer cómo se encuentra la actividad del catalizador

Según criterio, evalúe el método más idóneo a aplicar:

❖ **Cuestionario 2 (Anexo 2.2.1.4)**

5. Preparación del informe final y distribución entre los participantes:

Luego de culminadas las rondas y recogidos los cuestionarios, se analizan los resultados mostrándose (Anexo 2.2.1.5) un resumen de los resultados de las encuestas. Sumando la puntuación que asignaron los expertos a cada método y dándole un orden de prioridad, se obtiene que el Método Correlativo fuera el seleccionado por los expertos.

2.2.2. Determinación de la actividad catalítica según el método seleccionado

La principal tarea de monitoreo en la unidad es generar los datos de rendimiento del reactor frente al tiempo de operación. Esta información es crucial para la evaluación del catalizador con que se opera y la realización de futuros estudios. Seguidamente se demuestra el procedimiento de cálculo necesario para la supervisión de la unidad, de acuerdo al método correlativo, donde la conversión de azufre es el objetivo y la temperatura del reactor se ajusta al alza para compensar la pérdida de actividad catalítica debido a la desactivación. La (WABT) del reactor en función del tiempo de corrida debe ser generada a partir de los datos de funcionamiento.

Es fundamental la determinación de la **WABT Normalizada**, que graficada en correspondencia con los días de corrida, permite el cálculo de la desactivación del catalizador, de acuerdo a la ecuación matemática (lineal, poligonal, etc.) más ajustada que se obtenga de la aplicación del programa del Excel.

Para ello se introducen los datos recopilados del sistema de control de la refinería (Exaquantum) en la base de datos del programa desarrollado en el Excel, donde son calculados, de acuerdo a las formulas elaboradas, los valores que permiten obtener las curvas en los gráficos correspondientes y el cálculo final deseado.

La secuencia de cálculos establecida en el programa es la siguiente:

$$\diamond T_{av} = \frac{1}{3}T_e + \frac{2}{3}T_s \quad (2.2.2.1)$$

T_{av} : Temperatura promedio de la alimentación.

T_e : Temperatura entrada de la alimentación al reactor.

T_s : Temperatura salida de la alimentación al reactor.

$$\diamond P_{av} = \frac{(P_e+P_s)}{2} \quad (2.2.2.2)$$

P_{av} : Presión promedio en el reactor

P_e : Presión entrada al reactor

P_s : Presión salida del reactor

$$\diamond P_{H_2} = \frac{\left[\frac{(P_{av} \cdot F_{\text{gas de reciclo}} \cdot \text{Pureza } H_2 \text{ del gas de reciclo})}{100} \right]}{(F_{\text{gas de reciclo}} + F_{\text{alimentación}})} \quad (2.2.2.3)$$

P_{H_2} (bar)

P_{av} : Presión promedio

$F_{\text{gas de reciclo}}$: Flujo del gas de reciclo (kmol/h)

Pureza H_2 del gas de reciclo: Pureza de H_2 del gas de reciclo (vol. %)

$F_{\text{alimentación}}$: Flujo de alimentación

$$\diamond \text{Relación } H_2 - \text{Oíl} = \frac{\left[\frac{(F_{\text{gas reciclo}} \cdot \text{Pureza } H_2 \text{ del gas de reciclo})}{100} \right]}{F_{\text{alimentación total}}} \quad (2.2.2.4)$$

Relación $H_2 - \text{Oíl}$ (Nm/m³)

$F_{\text{alimentación total}}$: Flujo de alimentación total (m³/h)

$F_{\text{gas de reciclo}}$: Flujo de gas de reciclo (Nm³/h)

Pureza H_2 del gas de reciclo: Pureza de H_2 del gas de reciclo (% vol.)

$$\diamond F_{\text{gas de reciclo}} \text{ (kmol/h)} = \frac{F_{\text{gas de reciclo}}}{22.41441585} \quad (2.2.2.5)$$

Flujo del gas de reciclo (kmol/h)

$F_{\text{gas de reciclo}}$: Flujo de gas de reciclo (Nm³/h)

$$\diamond F_{\text{gas de reciclo}} \text{ (ton/h)} = \frac{F_{\text{alimentación total}}}{G_E} \quad (2.2.2.6)$$

Flujo del gas de reciclo (ton/h)

$F_{\text{alimentación total}}$: Flujo de alimentación total (m³/hr)

G_E : Gravedad específica

$$\diamond \text{MeABP} = (A - B - 32) * \frac{5}{9} \quad (2.2.2.7)$$

$$A = \left(\frac{\sum D_{\text{ASTM}\%}}{3} * \frac{9}{5} + 32 \right)$$

$$B = e \left(-0.94402 - 0.00865 * \left(\frac{\sum D_{\text{ASTM}\%}}{3} * \frac{9}{5} + 32 \right) - 32 \right)^{0.6666667} + 2.9979 * \left(D_{\text{ASTM}90\%} - D_{\text{ASTM}10\%} * \frac{9}{80} \right)^{0.3333333}$$

Media aproximada de las temperaturas de ebullición obtenidas a partir de la curva ASTM (MeABP °C) (Fahim, y otros, 2009) (Garea, 2014)

D_{ASTM 10%}: Destilación ASTM 10% (°C)

D_{ASTM 90%}: Destilación ASTM 90% (°C)

$$\diamond \text{ Alimentado MW} = 20.486 * X * Y * Z \quad (2.2.2.8)$$

$$X = e^{[0.0001165 * (\text{MeABP} + 273.15) * 1.8 - 7.78712 * G_E + 0.0011582 * (\text{MeABP} + 273.15) * 1.8 * G_E]}$$

$$Y = [(\text{MeABP} + 273.15) * 1.8]^{1.26007}$$

$$Z = (G_E)^{4.98308}$$

Alimentado MW (kg/kmol)

G_E: Gravedad específica

MeABP: Media aproximada de las temperaturas de ebullición obtenidas a partir de la curva ASTM

$$\diamond F_{\text{alimentación}} (\text{kmol/h}) = \frac{F_{\text{reciclo}} * 1000}{\text{Alimentado MW}} \quad (2.2.2.9)$$

Flujo de alimentación (kmol/h)

F_{reciclo}: Flujo de reciclo (ton/h)

Alimentado MW: (kg/kmol)

$$\diamond SV = \frac{(F_{\text{alimentación}} + F_{\text{gas de reciclo}})}{\text{Cantidad de Catalizador}} \quad (2.2.2.10)$$

SV (kmol/h)/kg cat.

F_{alimentación}: Flujo de alimentación

F_{gas de reciclo}: Flujo del gas de reciclo (kmol/h)

Cantidad de catalizador: Cantidad de catalizador

$$\diamond K_{\text{HDS}} = SV * \ln(S_e / S_s) * P_{H_2}^{-0.68} \quad (2.2.2.11)$$

K_{HDS}: K de hidrodesulfuración

SV: Relación masa total entrada / masa catalizador (kmol/h)/kg cat.

S_e: Azufre entrada (wt ppm)

S_s : Azufre salida (wt ppm)

P_{H_2} : (bar)

$$\diamond K_{standard} = \frac{K_{HDS}}{e^{\left[9000 \cdot \left(\frac{1}{593} - \frac{1}{(T_{av}+273)}\right)\right]}} \quad (2.2.2.12)$$

$K_{standard}$: K estándar para proceso (**Gonzo, 2011**)

K_{HDS} : K de hidrodesulfuración

T_{av} : Temperatura promedio

$$\diamond K_{norm} = K_{HDS} * \left(\frac{P_{H_2\ norm}}{P_{H_2}}\right)^{P_{corr}} * e^{\left[\frac{E_a}{1.987} * \left(\frac{1}{(T_{av}+273)} - \frac{1}{(T_{norm}+273)}\right)\right]} \quad (2.2.2.13)$$

K_{NORM} : K normalizada para el proceso

K_{HDS} : K de hidrodesulfuración

E_a : Energía de activación = 18000 (kcal/mol)

T_{norm} : Temperatura normalizada = 273(°C)

$P_{H_2\ norm}$: Presión de hidrógeno = 15.2 bar

P_{H_2} : Presión de hidrógeno

P_{corr} : Presión de corrida = 0.68 bar

$$\diamond RA = \frac{K_{norm}}{0.043804} \quad (2.2.2.14)$$

RA: Actividad relativa

K_{norm} : K normalizada

0.043804: Es la K_{norm} escogida para el proceso

$$\diamond WABT_{Normalizada} = \frac{1}{\left(\frac{1}{(273+T_{norm})}\right) - \frac{1.987}{E_a} * \ln\left(\frac{0.043804}{K_{norm}}\right)} - 273 \quad (2.2.2.15)$$

WABT Normalizada (°C)

$$\diamond \Delta P = P_e - P_s \quad (2.2.2.16)$$

ΔP (bar)

P_e : Presión de entrada (bar)

P_s : Presión de salida (bar)

$$\diamond \text{ TMP} = \frac{(T_{10} + 2 \cdot T_{50} + 5 \cdot T_{90})}{8} \quad (2.2.2.17)$$

TMP: Curva de destilación de la alimentación según norma ASTM - D - 86

$$\diamond \text{ HDS} = \frac{S_e - S_s}{S_e} * 100\% \quad (2.2.2.18)$$

HDS: Hidrodesulfuración

S_e : Azufre entrada (mg/l)

S_s : Azufre salida (mg/l)

$$\diamond \text{ LHSV} = \frac{F_{\text{alimentación}} (\text{m}^3/\text{h})}{V_{\text{catalizador}} (\text{m}^3)} \quad (2.2.2.19)$$

LHSV: Velocidad espacial

$F_{\text{alimentación}}$: Flujo de alimentación (m^3/h)

$V_{\text{catalizador}}$: Volumen de catalizador (m^3)

Los valores calculados le permiten al programa Excel desarrollado, la construcción de gráficos, que van relacionando los diferentes parámetros de operación contra los días de corrida, los cuales serán mostrados y analizados en el Capítulo 3.

2.2.3. Validación del modelo

El método correlativo para la determinación de la actividad del catalizador, es desarrollado por las firmas proveedoras de los mismos, en este caso AXENS, la que está obligada según contrato de venta a realizar un monitoreo del comportamiento del catalizador, el mismo fue realizado en marzo del 2015 a solicitud de la dirección técnica de la refinería, sirviendo de elemento de comparación con el modelo creado.

De forma independiente el método pudo ser evaluado con otra reconocida firma proveedora de catalizadores, como lo es la Haldor Topsoe, la que accedió a realizar el estudio en mayo

del 2015, como parte de su política comercial y por única vez, ya que esta evaluación forma parte del contenido de trabajo de sus ventas.

2.2.4. Análisis técnico económico

El tiempo de vida del catalizador es un aspecto importante en el diseño de las tecnologías químicas, porque el costo del catalizador representa un 0,22 % del costo de los productos petroquímicos (**Farsang, y otros, 2014**). La rápida desactivación catalítica causa pérdidas económicas y de tiempo para la producción, debido a la interrupción de la operación del proceso. En el diseño, operación y control, debe tenerse en cuenta que el tiempo de vida del catalizador puede ser afectado por los factores siguientes: envenenamiento, ensuciamiento, formación de depósitos por carbono y por daños mecánicos, además de la afectación por las variaciones en las condiciones de operación, analizadas en el capítulo anterior.

La complejidad de las tecnologías de hidrotratamiento y la selección del catalizador requiere de la refinería un trabajo en estrecha colaboración con los licenciantes y proveedores de procesos catalíticos, para buscar la solución más económica con la máxima flexibilidad, aspecto este que necesariamente conlleva a tiempo y recursos.

El ingeniero de procesos tiene que supervisar de cerca el rendimiento del reactor de hidrotratamiento, para asegurar las especificaciones de calidad del producto, sin someter el catalizador a una desactivación innecesaria, superando las deficiencias del proceso y manteniendo un funcionamiento seguro. Para lograr ese objetivo y programar las paradas de la unidad, se tiene que conocer la tasa de desactivación del catalizador, el tiempo que resta para llegar a la temperatura final de la corrida, así como el comportamiento operacional que presenta, en comparación con la semana pasada, el mes pasado, etc.

Como resultado de ello se evitarán paradas de planta y pérdida de tiempo como de producto, pues al detener el proceso de hidrofinación se interrumpe el de reformación y se afectará la producción de gasolina para el mercado. (**Petrov, 2004**) (**Locatelli, 2012**) (**Hoffman, y otros, 2013**) (**Seif Mohaddecy, y otros, 2013.**) (**Birtill, 2009**)

CONCLUSIONES PARCIALES

1. El sistema de expertos de Delphi puede ser efectivo como metodología investigativa, para la determinación del modelo para la determinación de la actividad catalítica en el proceso de hidrotratamiento.
2. El modelo correlativo presenta ventajas sobre el modelo pseudo cinético, su utilización en la determinación de la actividad catalítica y con ello el control operacional en el hidrotratamiento de nafta, presenta gran interés técnico.

CAPÍTULO 3

CAPÍTULO 3 Resultados y discusión.

3.1 Análisis de los resultados.

Para el análisis de los resultados se utilizan datos desde el 6 de septiembre de 2008 hasta el 21 de diciembre de 2014 (**Anexo 3.1.1**), se descuenta el tiempo afectado por diferentes causas que provocaron paradas mayores a 15 días, se relaciona en el (**Anexo 3.1.2**).

Introduciendo los datos en el modelo de Excel programado, se obtuvieron los resultados siguientes:

3.1.1. Comportamiento del flujo de alimentación

Figura 3.1.1.1

El comportamiento del flujo de alimentación ha estado a un 85 % del flujo de diseño, (**figura 3.1.1.1**). El crudo procesado en la destilación atmosférica es de base parafínico lo que incide directamente en la materia prima que se procesará en la sección de hidrofinación de nafta. La concentración de olefinas en la nafta de alimentación al reactor es menor que 0.2 % vol. (límite de detección del método analítico empleado en su determinación). Solo en el mes de septiembre de 2011 alcanzó un valor de 0.2 % vol. El contenido de olefinas en naftas de destilación directa (la nafta virgen pesada es una nafta de destilación directa) es de (0.1 a 0.3) % vol. y es considerado como muy bajo.

En los años 2008, 2009, 2013 y 2014 no se reportaron valores de este componente pero si se tiene en cuenta que el crudo refinado desde 2008 a 2012 cumple la mezcla pactada de 88

Capítulo 3: “Resultados y discusión”

% volumen de crudo Mesa y 12 % volumen de crudo Merrey, se espera que el contenido de olefinas en esos años haya sido semejante a los reportados del 2010 al 2012, con valores muy bajos (< 0.3 % vol.). Este flujo de alimentación compuesto por hidrocarburos desde C₅ hasta C₉ proveniente de la fracción (70 – 180 °C), se comportó de manera estable atendiendo a los rangos de diseño, obteniéndose un promedio del flujo de alimentación de 62 m³ / h. Los puntos de ebullición de la fracción alimentada tanto inicial como final promediaron (74.9 y 177 °C) respectivamente, los promedios de la destilación ASTM - D - 86 en correspondencia al 10 % de 92 °C, 50 % de 116 °C y de 90 % de 155.7 °C, de esta forma se cumple con los parámetros de diseño para el proceso (**fig. 3.1.1.2**). Dicha fracción se comporta en el período analizado con una composición promedio de parafinas de 21.2 %, iso-parafinas de 31 %, aromáticos de 18.4 % y naftenos de 29.3 %. La composición de una nafta típica se puede ver en (Pujadó, 2008)

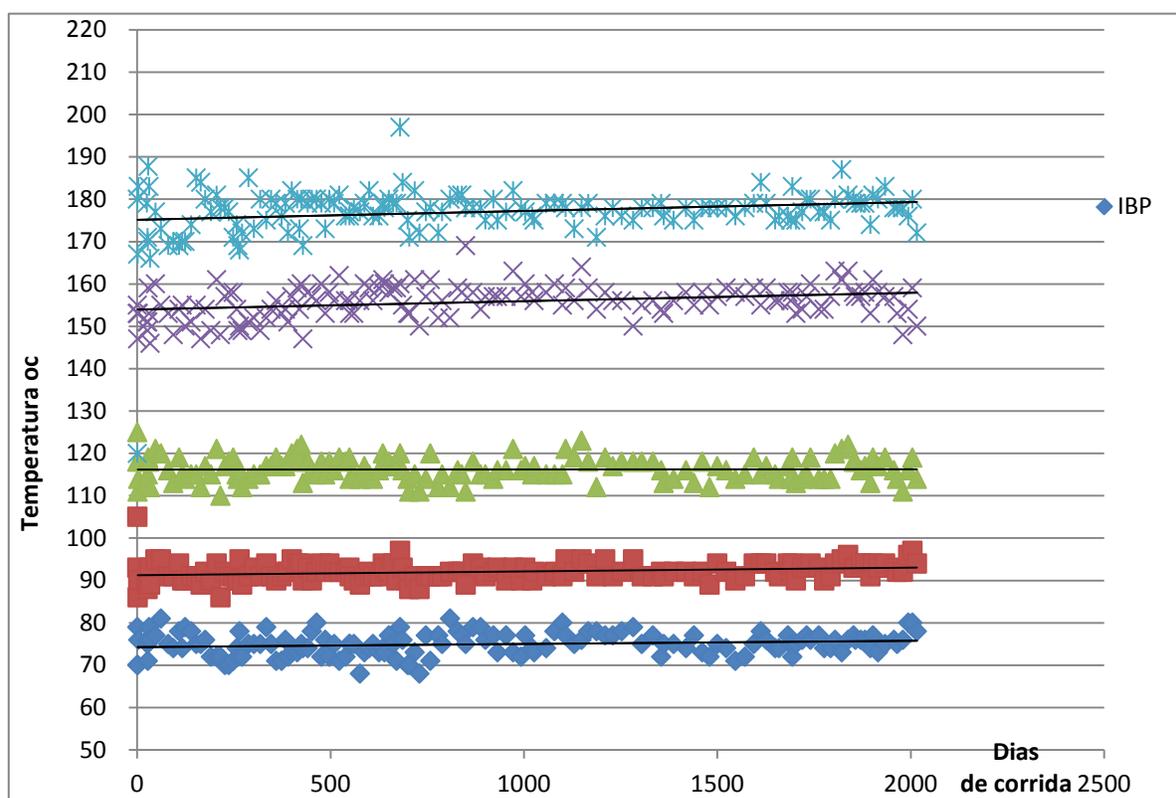


Figura 3.1.1.2 Destilación de la alimentación vs días de corrida

3.1.2. Comportamiento del flujo del gas de reciclo

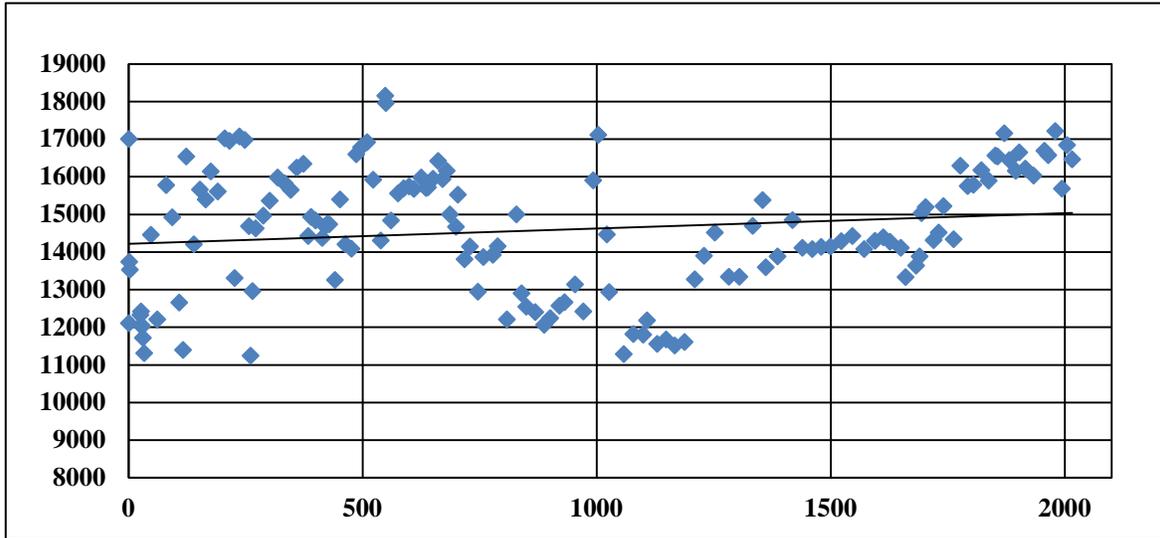


Figura 3.1.2.1 Gas de reciclo (Nm³/h) vs días de corrida

El flujo del gas de reciclo presenta gran dispersión, (figura 3.1.2.1) con un promedio de 14582.2 m³/h, el cual debería estar dentro del rango de (17450 y 21150 m³/h) según las condiciones de operación de la unidad, esta poca estabilidad es debido a problemas con el compresor C-201, pues por los años de explotación y daños no puede alcanzar el flujo requerido.

La pureza de H₂ en el gas reciclado es constante y con un promedio de 99 % en volumen. Una alta pureza de hidrógeno ayuda con la HDS y disminuye las reacciones de recombinación de mercaptano.

3.1.3. Comportamiento de la relación Hidrógeno / Hidrocarburo

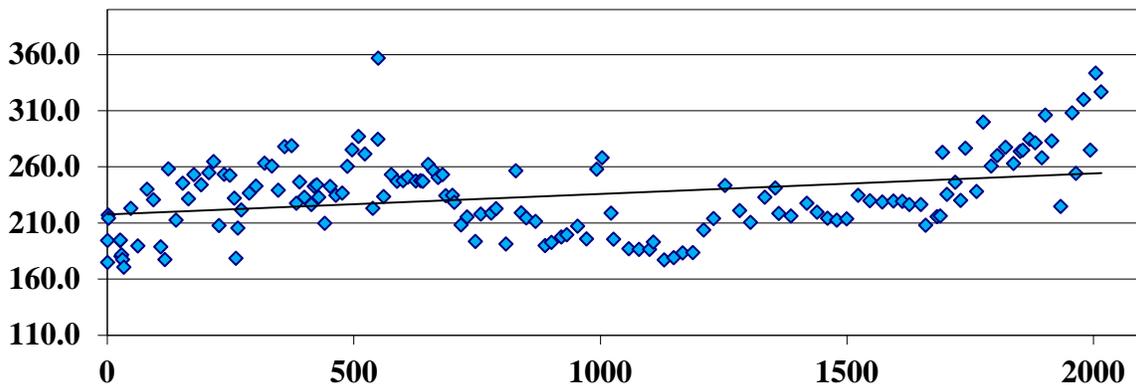


Figura 3.1.3.1 Relación (H₂ / HC) (Nm³/h) vs días de corrida

La relación H₂ / HC ha estado bastante estable durante el tiempo analizado, (figura 3.1.3.1). El promedio en el período analizado es de 233.9 Nm³/h y las condiciones de operación señalan que debe ser de 232.9 Nm³/h, esto incide en la no formación de mercaptanos por recombinación.

3.1.4. Comportamiento del azufre en la alimentación y en el producto.

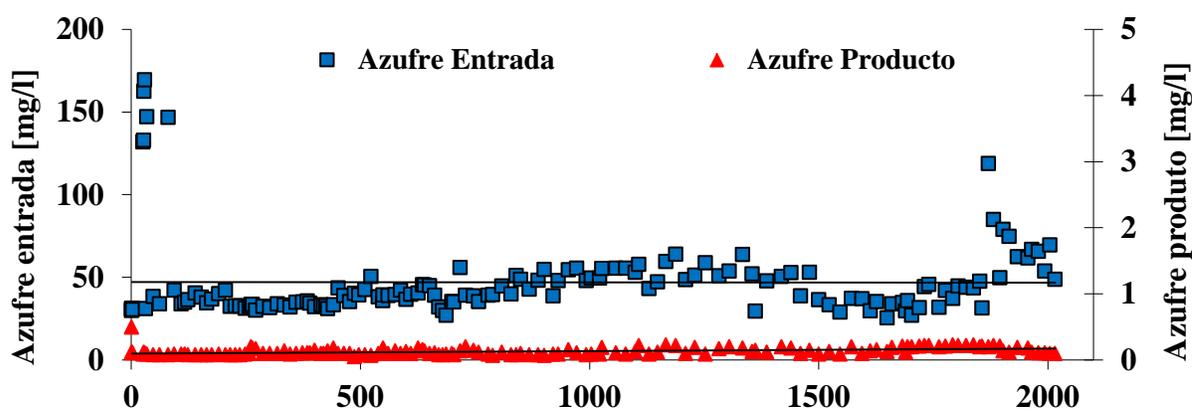


Figura 3.1.4.1 Comportamiento del azufre

La (figura 3.1.4.1) brinda la serie de datos correspondientes a la entrada y salida del azufre al reactor R-201, puede observarse que los valores son bajos y constantes a lo largo del tiempo, pero con una leve tendencia a aumentar, relacionado con la desactivación del catalizador.

Los valores obtenidos son menores de 0.2 mg/l, obteniéndose incluso muchas veces valores inferiores a 0.1 mg/l. El hidrotratamiento de la nafta está orientado a obtener una concentración de azufre en la salida menor o igual a 0.5 mg/l. De acuerdo a ello se estaría sobretreatando la nafta para obtener concentraciones de azufre más bajas de las especificadas. Se podría disminuir gradualmente la WABT de la unidad hasta obtener un valor de azufre en el producto de entre 0.4 y 0.5 mg/l. De esta manera se lograría aumentar la duración del ciclo operativo del catalizador HR-406, siempre y cuando no se afecte el proceso de reformación catalítica, así como un ahorro energético en la unidad.

3.1.5. Comportamiento de la temperatura

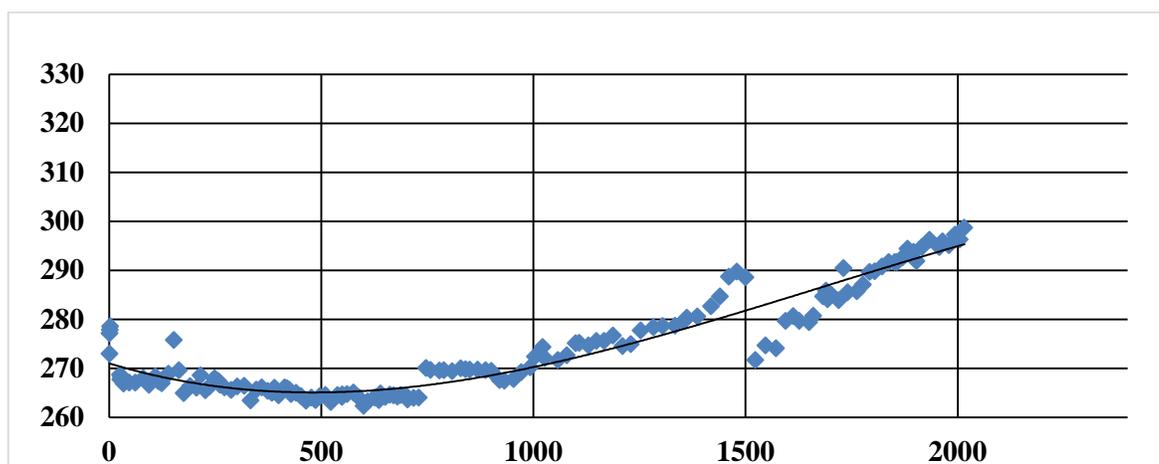


Figura 3.1.5.1 Temperatura promedio (°C) vs días de corrida

Puede observarse en la **figura 3.1.5.1** una tendencia al aumento de la temperatura de operación, que se acelera hacia final del ciclo. Esta necesidad de aumentar la temperatura se corresponde a una desactivación del catalizador y no a cambios en la severidad de la operación, ya que tanto las propiedades de la alimentación como las del producto permanecen estables durante el ciclo analizado.

Esta desactivación puede deberse al tiempo de operación o al envenenamiento del catalizador por diferentes contaminantes, como pueden ser Si, Ni, V, Pb, Fe, As, o Na. Algunos metales como el Ni, Pb o el V tapan la boca de los poros, evitando que la nafta entre en contacto con los sitios activos, lugar donde ocurre la hidrodesulfurización. Por su parte, el Si se deposita a los lados de los sitios activos, disminuyendo la superficie donde ocurren las reacciones químicas buscadas. Si bien la sílice es un contaminante típico de las naftas provenientes de unidades de coque, se han registrado casos donde este contaminante se encuentra en los hidrocarburos ingresantes a la torre de destilación atmosférica, y por lo tanto en la nafta de destilación directa. El As por otro parte se adhiere a los sitios activos, impidiendo que ocurran estas reacciones. Por último, el Fe o el Na se depositan de forma intersticial entre el catalizador, produciendo un taponamiento que origina tanto una pérdida de actividad en el catalizador así como un aumento en la pérdida de carga en el lecho del reactor. En el control analítico de la refinería Camilo Cienfuegos, solo se analiza el Pb.

3.1.6. Comportamiento de la diferencia de presión

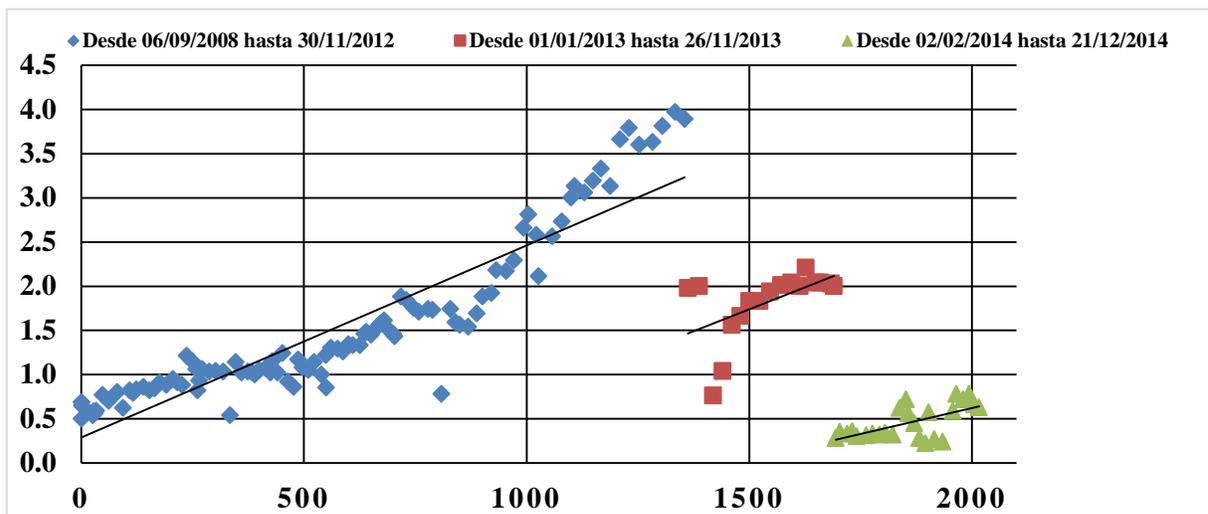


Figura 3.1.6.1 Diferencia de presión (bar) vs días de corrida

Según el análisis realizado por (Ramos, 2012), la causa de elevación de la caída de presión del hidrofinador está dada por la acumulación de partículas e impurezas mecánicas en la parte superior de la cama catalítica del reactor, lo cual crea una resistencia al paso de la mezcla gaseosa limitando una correcta distribución del fluido en el catalizador. Por lo general estas impurezas suelen ser partículas de sulfuro de hierro formadas como resultado del proceso de corrosión en las tuberías y aparatos del sistema.

Analizando la **figura 3.1.6.1** expuesta, se puede apreciar que es dividida en tres trayectorias, observándose un aumento de la diferencia de presión durante los primeros 1400 días, donde luego de una parada, se realiza un skimming o desnatado del reactor, consistiendo en la extracción de (1 a 1.5 m) de altura de cama catalítica y su sustitución por catalizador fresco, logrando reducir la misma. Posteriormente se realiza el cribado y la carga por manga al reactor, consiguiéndose una segunda disminución de la diferencia de presión en la última parada del ciclo analizado

3.1.7. Comportamiento de la actividad catalítica

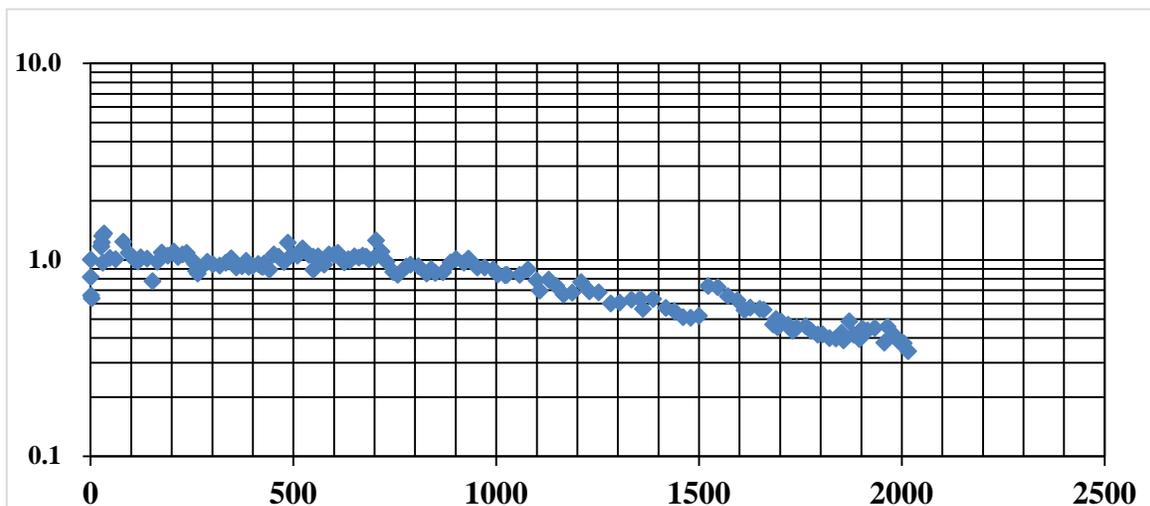


Figura 3.1.7.1 Actividad catalítica vs días de corrida

En cuanto a la actividad catalítica es predecible que descendiera, pues está estrechamente relacionada con la desactivación del catalizador, cuando esto comienza a ocurrir se toman medidas para poder amortiguar la pérdida de la actividad y seguir obteniendo un producto con la calidad requerida, **figura: 3.1.7.1**. De acuerdo a la literatura (**Bartholomew, C.H.; Butt, J.B., 1991**) (**Kuiling, y otros, 2008**) la primera etapa de desactivación está dada por la deposición de coque y luego por la deposición de metales en el catalizador.

3.1.8. Comportamiento de la WABT Normalizada

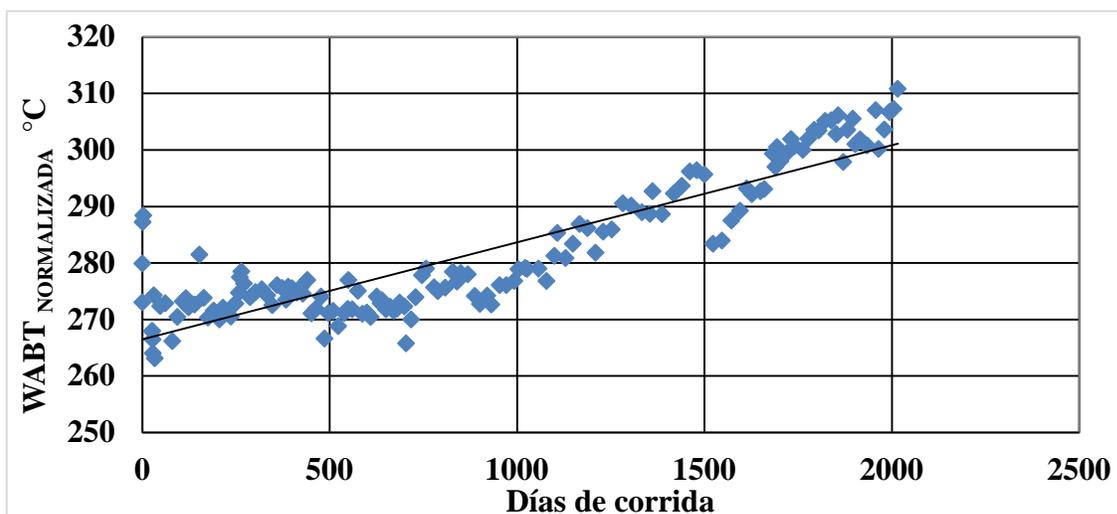


Figura 3.1.8.1 WABT Normalizada (°C) Vs Días de corrida

En la **figura 3.1.8.1** se muestra el ascenso de la WABT Normalizada desde 262.4 °C hasta 310.1 °C con respecto a los días de corrida. Según la ecuación de la recta ($y = 0.0172x + 266.29$), que del programa se obtiene, se puede estimar la actividad que tiene el catalizador y predecir el tiempo de vida que le resta, obteniendo que por cada 30 días que transcurren el catalizador se desactiva 0.51 °C, por lo tanto:

- Si se fija que la temperatura actual es de 310.8 °C y la desactivación se alcanzará cuando llegue a 331 °C, se puede estimar la actividad que aún posee el catalizador. La diferencia de estas temperaturas será de 20.2 °C y que por cada mes va perdiendo 0.51 °C debe quedarle 39.6 meses de vida útil al catalizador.

Tales resultados concuerdan con los presentados por el proveedor (**Bray, y otros, 2015**) los que tienen como conclusión que:

- ✓ La unidad ha operado durante 6.8 años con el catalizador suministrado.
- ✓ La desactivación del catalizador será de 0.5 °C
- ✓ Se espera que la actividad del catalizador restante sea mayor de 3 años
- ✓ La velocidad de desactivación del catalizador es baja, y se espera un tiempo del ciclo de vida útil mayor a los 10 años

Por lo tanto el método fue correctamente elegido y aplicado.

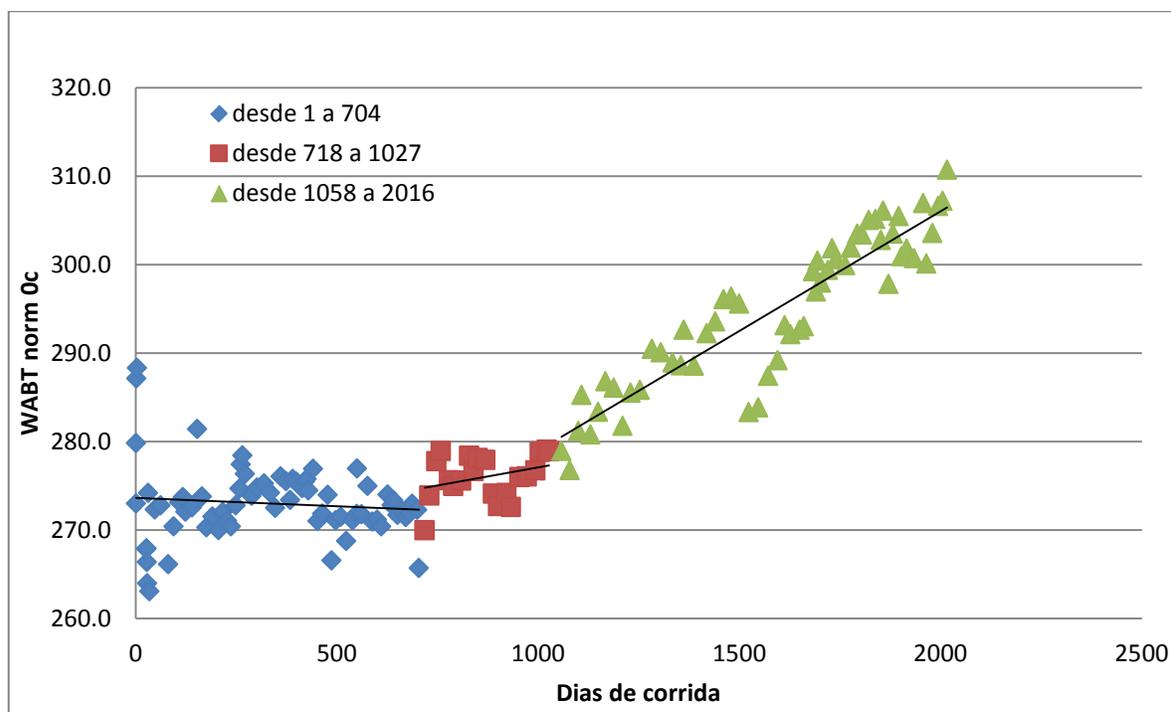


Figura 3.1.8.2 WABT normalizada (°C) vs días de corrida (por etapas)

También se realiza una comparación con los resultados obtenidos por la firma Haldor Topsoe (Sola, 2015), la que concluyó una valoración a la unidad con fecha 29/05/2015, analizando el comportamiento de la WABT normalizada frente a los días de corrida, pero se realiza por etapas, dando como resultado lo expuesto en la **figura 3.1.8.2**. Pueden notarse tres rectas de desactivación a lo largo del ciclo evaluado, cada una con mayor pendiente a la anterior, por lo que la desactivación actual del catalizador sería entonces aproximadamente 0.81 °C/mes y el tiempo remanente de operación sería de 25 meses.

Es importante observar la tendencia de la desactivación a acelerarse. Además es necesario tener en cuenta que desde el cribado del catalizador y recarga del reactor en forma “sock” en diciembre de 2013, se está operando con una menor masa de catalizador, lo cual resulta en un aumento de la WABT de operación. Por lo tanto, es posible que el tiempo operativo real pueda ser algo menor.

El autor considera que esta última valoración es la más ajustada a las condiciones actuales de operación y debe ser tomada como base para los análisis posteriores.

Estos resultados también confirman la validez del método seleccionado y la implementación realizada en el hidrofinador de nafta de la refinería “Camilo Cienfuegos”.

3.2 Análisis técnico económico

Contar con un modelo propio de control operacional del hidrofinaoer de nafta, basado en la determinación de la desactivación (actividad) catalítica, permite estar informado constantemente de la forma en que se está desarrollando el proceso, qué factores y de qué forma están incidiendo y poder tener un cronograma lo más ajustado posible a todas las actividades que son necesarias realizar para el correcto funcionamiento de la unidad.

Las firmas que se dedican a esta actividad cobran por realizar este trabajo, o lo incluyen en el contrato de venta del catalizador como un servicio de post venta.

El costo del catalizador (15,57 USD/ kg) (Axens, 2006), (costo total de 398 592 USD) se verá afectado, tanto en aumento como en defecto, en la medida que se opere correctamente o no, la planta. Es una inversión inicial que hay que realizar y tratar por todos los medios de cuidar. Es importante indicar que cada m³ de nafta que se procesa tiene un costo de 0,073 USD, solo por concepto de uso del catalizador de hidrofinaoer.

Mantener el funcionamiento de la unidad de reformación catalítica depende del catalizador de hidrofinaoer de nafta, pues el producto (gasolina) obtenido de este proceso representa el 11% de lo que se vende en la refinería.

El precio actual de la venta de gasolina en la refinería alcanza la cifra de 624 960 USD/día. Por ello es importante no detener la producción pudiendo determinar el ciclo de vida en el que se encuentra o le queda al catalizador, de esta forma contar con la carga fresca disponible y disminuir pérdidas económicas y de tiempo.

Contar con tal estimación permite la planificación de la compra del catalizador, así como todo el proceso establecido de descarga y carga del catalizador. Esta es llevada a cabo por un personal y equipamiento especializado, por lo que tanto su presencia, como sus días de trabajo representan inversiones económicas.

Además de preservar y alargar la vida útil del catalizador, se puede hacer un análisis del consumo energético y del ahorro que se puede obtener, al operar en condiciones menos severas garantizando la no afectación del proceso de reformación catalítica, ajustándose al contenido de azufre según diseño.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. Se demuestra que con un seguimiento del comportamiento de la actividad catalítica en el reactor de hidrofinación de nafta, a través del método predictivo en operación, que conduce a la estimación del tiempo de vida útil de su catalizador, se verifica la hipótesis de esta investigación.
2. Las principales variables de operación que inciden decididamente en la disminución de la actividad catalítica son: la temperatura, presión total y presión parcial del hidrógeno, su pureza y relación con el inyector, la velocidad espacial, el flujo de gas de reciclo y calidad de la materia prima y las causas que aceleran esta inactivación se resumen en envenenamiento por impurezas en la alimentación, deposición de coque y pérdida de componentes activos.
3. Es eficaz la aplicación del sistema de expertos de Delphi en la selección del método seleccionado para la estimación de la actividad catalítica, bajo las condiciones de operación de la planta de hidrofinación.
4. Con el método predictivo propuesto se logra estimar el tiempo de vida útil del catalizador de cobalto molibdeno del hidrofinador de nafta y esta afirmación es corroborada con la información del fabricante y de otra firma especializada.

RECOMENDACIONES

RECOMENDACIONES

1. Incluir la aplicación del método seleccionado de determinación de la actividad catalítica, en el control del proceso de la unidad de hidrotratamiento de nafta.
2. Evaluar la posibilidad de la implementación de este método en el hidrofinador de gas oíl.
3. Hacer análisis periódicos de la composición de la alimentación para poder identificar contaminantes presentes (Si, Ni, V, Pb, Fe, As, o Na). Así como conocer la concentración de nitrógeno en la entrada y salida del reactor.
4. Estudiar el efecto de disminuir gradualmente la WABT de la unidad hasta obtener un valor de azufre en el producto de entre 0.4 y 0.5 mg/l, sin afectar el comportamiento de la unidad de reformación catalítica. De esta manera se lograría aumentar la duración del ciclo operativo del catalizador y un ahorro energético.
5. Monitorear la diferencia de presión de entrada y salida del reactor R-201 con una atención especial.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bibliografía

1. Anchieta, J. y Macias, M.J. 2004. *Simulation of an isothermal hydrodesulfurization small reactor with different catalyst particle shapes*. 2004. 98, 243-250..
2. Antos, Abdullah M. Aitani y George J. 2004. *Catalytic Naphtha Reforming. Second Edition* . New York : Marcel Dekker, 2004.
3. Argyle, Morris D. y Bartholomew, Calvin H. 2015. *Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review*. s.l. : Catalysts, 2015. Vols. 2015, 5. www.mdpi.com/journal/catalysts.
4. Astigarra, Eneko. 2015. *Método Delphi*. Universidad de Deusto, España. Universidad de Deusto, España. : www.prospectiva.eu/zaharra/Metodo_delphi.pdf, 2015.
5. Axens. 2007. *Catalyst Handbook for distillates Hydrotreatment. HR Series*. . Paris : IFP, 2007.
6. —. 2006. *Catalysts Commercial Offer-Rev 0. PDV_CUPET SA. for a project in Cuba*. s.l. : Axens Procatalyse Catalysts & Adsorbents Business Unit., 2006. Recuperado a partir de Job 0601692.
7. Axens. . 2005. *Guía para la regeneración in situ del catalizador HR - 406. Guía para la Operación Estándar*. s.l. : Departamento de Asistencia Técnica. Axens. , 2005.
8. Axens., Departamento de Asistencia Técnica. 2005. *Guía para la regeneración in situ del catalizador HR - 406. Guía para la Operación Estándar*. . 2005.
9. Baerns, M. 2011. *Deactivation of heterogeneous catalysts. Lecture Series “Catalysis” at FHI/AC 2010/2011* . [En línea] 21 de January de 2011. [Citado el: 11 de Febrero de 2015.] <https://www.scribd.com/doc/138682233/manfred-baerns-catalyst-deactivation-110121-pdf>.
10. Bartholomew, C.H.; Butt, J.B.;. 1991. *Catalyst Deactivation (ELSEVIER)*. . <https://books.google.com.cu>. [En línea] 1991. [Citado el: 6 de Abril de 2015.] <https://books.google.com.cu/books?id=773W71zqcQYC&pg=PA295&lpg=PA295&dq=relative+hds+activity&source=bl&ots=DJnpuqFzB7&sig=yECbB5Qihl-FStezFgazrgskEgQ&hl=es&sa=X>

Referencia bibliográfica

11. Bartholomew, Calvin H. 2001. *Mechanism of catalyst deactivation*. 2001.
12. Beltramone, A., y otros. 2008. *Inhibition of the Hydrogenation and Hydrodesulfurization Reactions by Nitrogen Compounds over NiMo/Al₂O₃*. . Netherlands : Springer Netherlands, 2008.
13. Berg, G. A. 1973. *Evaluation of catalyst activity for hydrotreating and hydrocracking. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, Vol. 9. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00724934>. IS. New York : Springer, 1973.*
14. Birtill, John. 2009. Cost of catalyst decay. <http://homepage.ntlworld.com/john.birtill/Catalyst-Decay>. [En línea] University of Glasgow Scotland, 2009. [Citado el: 10 de Marzo de 2015.] http://homepage.ntlworld.com/john.birtill/Catalyst-Decay-website-rev7/ConvProfile_files/frame.htm.
15. Bond, Geoffrey C. 2005. *Chemisorption and Reactions of Hydrogen*. . s.l. : M. V. Twigg y M. S. Spencer. Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons., 2005.
16. Bray, C. y Sanchez, E. 2015. *NHT Axens Catalyst HR 406 Monitoring Review*. Cienfuegos : AXENS, 2015.
17. Brunet, S. 2005. *On the Hydrodesulfurization of FCC Gasoline*. 2005.
18. Campo, Vanesa. 2014. *El método Delphi como técnica de diagnóstico estratégico*. s.l. : ELSEVIER DOYMA, Vol. 21, 72 - 81., 2014. Vols. Vol. 21, 72 - 81.
19. Carberry, J. J. 1976. *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*. s.l. : McGraw-Hill, 1976.
20. Considine, D. M. 2010. *Tecnología del Petróleo. Tomo II. México: Publicaciones Marcombo S. A. Mexico : Publicaciones Marcombo S. A., 2010.*
21. Cuevas Garcia, Rogelio. 2008.. Desactivación de Catalizadores. [En línea] 10 de 11 de 2008. [Citado el: 13 de Enero de 2015.] http://www.google.com.cu/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&ved=0CCsQFjAC&url=http%3A%2F%2Fdepa.fquim.unam.mx%2Famyd%2Farchivero%2Fdesactivacion_5726.pdf&ei=xq51VfWpD7iBsQTzs4LoCg&usg=AFQjCNEgzc3Wnqi29TsjEL7xE-7wEHdjqq&bvm=bv.95039771,d.cWc&cad=rja .

Referencia bibliográfica

22. Cuevas, Garcia Rogelio. 2009. **Catálisis II Clasificación de los catalizadores.** <http://www.google.com.cu/>. [En línea] 10 de 02 de 2009. [Citado el: 10 de Febrero de 2015.]
<http://www.google.com.cu/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CBwQFjAA&url=http%3A%2F%2Fdepa.fquim.unam.mx%2Famyd%2Farchivero%2Fclasificac>.
23. Didier Ávila, Alan. 2012. **Desactivación del catalizador.** <https://quimiart.files.wordpress.com>. [En línea] 2012. [Citado el: 11 de 02 de 2015.]
<https://quimiart.files.wordpress.com/2012/05/desactivacion-catalitica.pdf>.
24. Fahim, Mohamed A., Al-Sahhaf, Taher A. y Elkilani, Amal. 2009. **Fundamentals of Petroleum Refining Chapter 3.** s.l. : Elsevier, 2009. ISBN 0080931561, 9780080931562.
25. Farsang, Bárbara, Nemeth, Sándor y Abonyi, János. 2014. **Online Monitoring of Catalyst Deactivation Based on Data Reconciliation and Flowsheeting Simulator.** s.l. : Periodica Polytechnica Chemical Engineering, 145-150., 2014. Vol. Enero.
26. Fogler, H. Scott. 2001. **Elementos de ingeniería de las reacciones químicas, 3ª.ed.** Mexico. : Pearson Educación, 2001. pág. 1000.
27. Fogler, H. Scott. 2006. **From Elements of Chemical Reaction Engineering.** s.l. : Pearson Education, 4 ta edición, 2006.
28. Forzatti, Pio y Lietti, Luca. 1999. **Catalyst deactivation.** Milano, Milan, Italy. : www.elsevier.com/locate/cattod, 1999. Vol. Catalysis Today.
29. Fuentes, Sergio y Diaz, Gabriela. 1997. **Catálisis Heterogénea.** México, D.F. : FONDO DE CULTURA ECONÓMICA ISBN 968-16-5233-9, 1997. ISBN 968-16-5233-9.
30. Garea, Aurora. 2014. **Refino Petroquímico; 4to Curso. Grado en Ingeniería de los Recursos Energéticos.** <http://ocw.unican.es/enseanzas-tecnicas/refino-petroquimico>. [En línea] 6 de Marzo de 2014. [Citado el: 12 de Febrero de 2015.]
http://www.google.com.cu/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=0CCgQFjAB&url=http%3A%2F%2Focw.unican.es%2Fenseanzas-tecnicas%2Frefino-petroquimico%2Fpracticas-1%2Fpractice_02.pdf&ei=ng8cVYG2NtLisATx_YGgDg&usq=AFQjCNE-cYbL99VWUu_sILca2CmTWmI7Cg&bvm.

Referencia bibliográfica

31. Gonzalez, Leonardo Félix Machaca. 2011. *Ingeniería de las Reacciones Químicas II, Catalíticas y no Catalíticas*. Callao : s.n., 2011.
32. Gonzo, Elio E. 2011. *Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catálisis heterogénea*. Salta, Argentina. : Editora: Univ Nac de Salta 1ra Edic, 2011. www.seu.unsa.edu.ar.
33. Gruia. 2006. *The Hydrotreating Process Part 2*. 2006.
34. Hawkins, Gerard B. 2013. *The impact on Catalyst Performance due to poisoning and fouling mechanisms*. Chicago : GBH Enterprises Ltd. Catalyst and Process Technology Consultancy Chicago, 2013. www.GBHEnterprises.com.
35. *Hidrofinación y Reformación de Petróleo*. Paredes del Sol, Miriam. 2014. Cienfuegos : Curso de Refinacion del Petroleo, 2014.
36. Hoffman, Roland. y Leliveld, Bob. 2013. *Extending the lifecycle of hydroprocessing catalyst*. s.l. : digitalrefining, 2013. Vol. Catalysis 2013.
37. Hu, Michael C., y otros. 2001. *Steady state simulator to monitor treater performance*. s.l. : PTQ Q2, 2001. article 1000229.
38. Kuiling, Ding y Uozomi, Yasuhiro. 2008. *Kuiling Ding and Yasuhiro Uozumi. (2008). Handbook of Asymmetric Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. s.l. : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2008.
39. Kumbilieva, Krassimira y Petrov, Lachezar. 2008. *Reaction mechanism and deactivation modes of heterogeneous catalytic systems*. Acad. G. Bonchev block 11, Sofia 1113, Bulgaria. : Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, 2008. 2008, 53(6), 425-430..
40. Leprince, Pierre. 2001. *Procesos de Conversión. Tomo 3*. París : Ediciones Tecnip, 2001.
41. Linstone, H.A y TUROFF, M. 1975. *The Delphi Method, Techniques and Applications*. Massachusetts, EE.UU. : Addison-Wesley Publishing Company., pp. 278 - 280, 1975.
42. Locatelli, Francois. 2012. *Decrease catalyst costs by regeneration, analysis and sorting*. s.l. : digitalrefining, 2012. Vol. Catalysis 2012.

Referencia bibliográfica

43. Machaca, Leonardo Felix. 2011. **Ingeniería de las Reacciones Químicas II, Catalíticas y no Catalíticas**. [En línea] Septiembre de 2011. [Citado el: 11 de Marzo de 2015.]
http://www.google.com.cu/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=6&ved=0CDwQFjAF&url=http%3A%2F%2Fwww.unac.edu.pe%2Fdocumentos%2Forganizacion%2Fvri%2Fcdcitra%2FInformes_Finales_Investigacion%2FSetiembre_2011%2FIF_MACHACA%2520GONZALES_FIQ%2FTEXTO.pdf&ei=pAN.
44. Maldonado, Hódar Francisco. 2012. **Heterogeneous Catalysis (I)**.
<http://www.google.com.cu/>. [En línea] 7 de Agosto de 2012. [Citado el: 9 de Marzo de 2015.]
http://www.google.com.cu/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=5&ved=0CEEQFjAE&url=http%3A%2F%2Fwww.unicam.it%2Fdiscichi%2Facaoc%2Flectures%2FMaldonado%25201.pdf&ei=HLV1VZbFMriBsQTzs4LoCg&usq=AFQjCNGUudAfG7mUNbgPhB_U2Diw1YB0pQ&bvm=bv.95039771,d.cWc&cad=r.
45. Marinkovic-Neduein, R., Kis, E. y Djuric, M. 1997. *Deactivation Studies on NiO-MoO₃/Al₂O₃ and CoO-MoO₃/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalyst*. 1997.
46. **marketsandmarkets**. *marketsandmarkets*. [En línea] www.marketssandmarkets.com.
47. Mehra, Al-Abdulal. 2005. *The Hydrotreating Process Part 2*. 2005.
48. Mohamed A., Fahim, Taher, A. Al-Sahhaf y Amal, Elkilani. 2012. *Fundamentals of Petroleum Refining*. s.l. : Recuperado a partir de <https://books.google.com.cu/books?id=UcFsv1mMFHIC&pg=PA39&lpg=PA39&dq=MeABP&source=bl&ots=E05tjYrFpA&sig=bkSRX44l40BkmDnfMzrWcC3vxwg&hl=>, 2012.
49. NEFTECHIMPROMEXPORT. 1985. *Reglamento tecnológico Sección 200. Reformación catalítica*. . Moscú : Moscú : s.n., 1985. 60339-TP4/01-200-85., 1985.
50. Pant, K.K. 2012. **Heterogeneous Catalysis and Catalytic Processes Lecture 01**. <http://www.google.com.cu/>. [En línea] 10 de Marzo de 2012. [Citado el: 19 de Febrero de 2015.]
<http://www.google.com.cu/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=10&ved=0CGkQFjAJ&url=http%3A%2F%2Ftextofvideo.nptel.iitm.ac.in%2F103102012%2Flec1.pdf&ei=HLV1VZbFMriBsQ>

Tzs4LoCg&usg=AFQjCNF1WtI_irwkuUkDcL6Iw-FGIZFImg&bvm=bv.95039771,d.cWc&cad=rja.

- 51.—. 2012. **Heterogeneous Catalysis and Catalytic Processes Lecture-34.** <http://www.google.com.cu/>. [En línea] 11 de Marzo de 2012. [Citado el: 11 de Febrero de 2015.] <http://www.google.com.cu/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=9&ved=0CGIQFjAI&url=http%3A%2F%2Ftextofvideo.nptel.iitm.ac.in%2F103102012%2Flec34.pdf&ei=HLV1VZbFMriBsQTzs4LoCg&usg=AFQjCNHLKT7kByln3eDTompMxfYkJ-VwRA&bvm=bv.95039771,d.cWc&cad=rja>.
52. Paredes, Miriam. 2014. *Hidrofinación y Reformación de Petróleo.* Centro Politecnico del Petroleo. Refineria Cienfuegos. : Curso de Refinacion del Petroleo, 2014.
53. Petrov, L. 2004. *Problems and challenges about accelerated testing of the catalytic activity of catalyst.* Sofia, Bulgaria : Institute of Catalysis, Bulgaria Academy of Sciences, 2004. Bl.11, 1113 .
54. Pujadó, David S. J. Jones y Peter R. [En línea] <http://es.slideshare.net/BenimbenFaruk/handbook-of-petroleum-processing> .
- 55.—. 2008. *Handbook of Petroleum Processing. Ira Parte.* s.l. : Springer Science & Business Media, 2008.
56. Ramos, Rosaura Usagaua. 2012. *Propuesta de alternativas para la disminución del diferencial de presión en el reactor de hidrotratamiento de la Refinería Cienfuegos .* Cienfuegos : Trabajo final en opción al Título Académico de Especialista en Tecnologías de refinación , 2012.
57. Rana, Mohan S., Navarro, Rufino y Leglise, Jacques. 2004. *Competitive effects of nitrogen and sulfur content on activity of hydrotreating CoMo/Al₂O₃ catalysts.* Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, Caen, France. : www.sciencedirect.com, 2004. Vols. Catalysis Today 98 (2004) 67-74.
58. Raseev, Serge. 2004. *Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining.* 2004.
59. Scott Fogler, H. 2006 . *Catalyst Decay DVD 10. Elements of Chemical Reaction Engineering, Fourth Edition,* s.l. : Pearson Education, Inc., 2006 .

Referencia bibliográfica

- 60.Scott, Fogler H. 2008. *Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas. 4ta Ed.* s.l. : Pearson 2008 pag 646-650., 2008.
- 61.Seif Mohaddecy, S Reza y Sadighi Ripi, Sepehr. 2013.. *Predicting catalyst lifetime.* s.l. : digitalrefining, 2013. Vol. PTQ Q3 2013.
- 62.Shell Chemical Company. 2010. *Hydrotreating/Hydrodesulphurization. Process Guide. En General aspects of Hydrotreating/Hydrodesulphurization.* 2010.
- 63.Sola, Ignacio Estaban. 2015. *Performance Evaluation para NHT, Refinería Cienfuegos, Cuvenpetrol, Cuba.* Buenos Aires : s.n., 2015.
- 64.Toba, M. 2007. *Reactivity of olefins in the hydrodesulfurization of FCC Gasoline over CoMo sulfide catalyst.* 2007.
- 65.Topsoe, H., Clausen, B. y Massoth, F. 1996. *Hydrotreating Catalysis.* 1996.
- 66.UOP. 2003. *Naphtha Hydrotreating Process. General Operating Manual.* s.l. : Publicado August de 2003, 2003.
- 67.Varela, Margarita. 2012. *Descripción y usos del Método Delphi en investigaciones del área de la salud.* México : Elsevier México www.elsevier.com.mx, 2012. Vols. Inv.Ed. Med. 2012; 1(2) 90-95.
- 68.Vogelaar, Bas. 2005. *Deactivation of Hydroprocessing Catalysts.* Universidad Técnica de Delft Holanda : s.n., 2005. ISBN: 90 6464 730 5.
- 69.Weissman, J.G y Edwards, J.C. 2014 . **Characterization and aging of hydrotreating catalysts exposed to industrial processing conditions.** *Applied Catalysis A: General Elsevier.* [En línea] 15 de August de 2014 . [Citado el: 13 de Enero de 2015.] http://www.academia.edu/5537511/Characterization_and_aging_of_hydrotreating_catalysts_exposed_to_industrial_processing_conditions.
- 70.Wiley, John and Sons. 2007. *PETROLEUM TECHNOLOGY.* s.l. : John Wiley and Son., Vol. VOLUME 1-2, 2007.

SIMBOLOGÍA

WABT: Temperatura promedio del lecho por peso de catalizador.

HDS: Hidrodesulfuración.

HDN: Hidrodesnitrificación.

S: Contenido de azufre.

ppH₂: Presión parcial de hidrógeno.

E_a: Energía de activación.

R: Constante de los gases.

K_o: Actividad del catalizador

LHSV: Velocidad espacial.

WABT SOR: *Weight Average Bed Temperature Start of run* (Temperatura promedio del lecho catalítico al inicio del ciclo de operación).

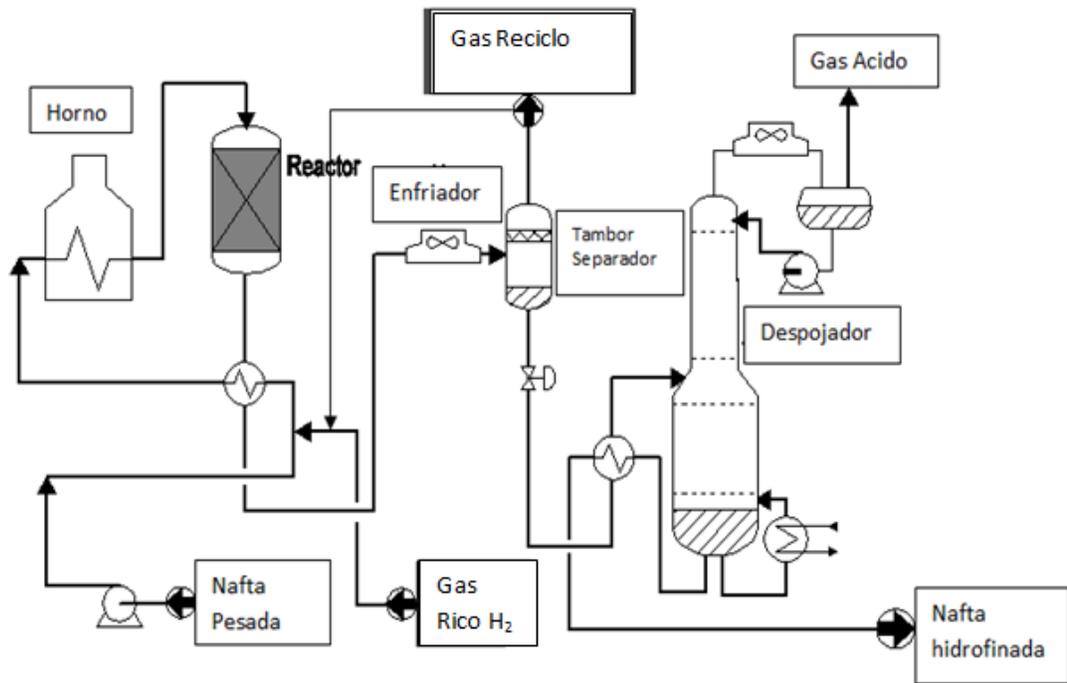
WABT EOR: *Weight Average Bed Temperature End of run*. (Temperatura promedio del lecho catalítico al final del ciclo de operación).

DCS: *Distributing Control System* (Sistema de Control Distribuido).

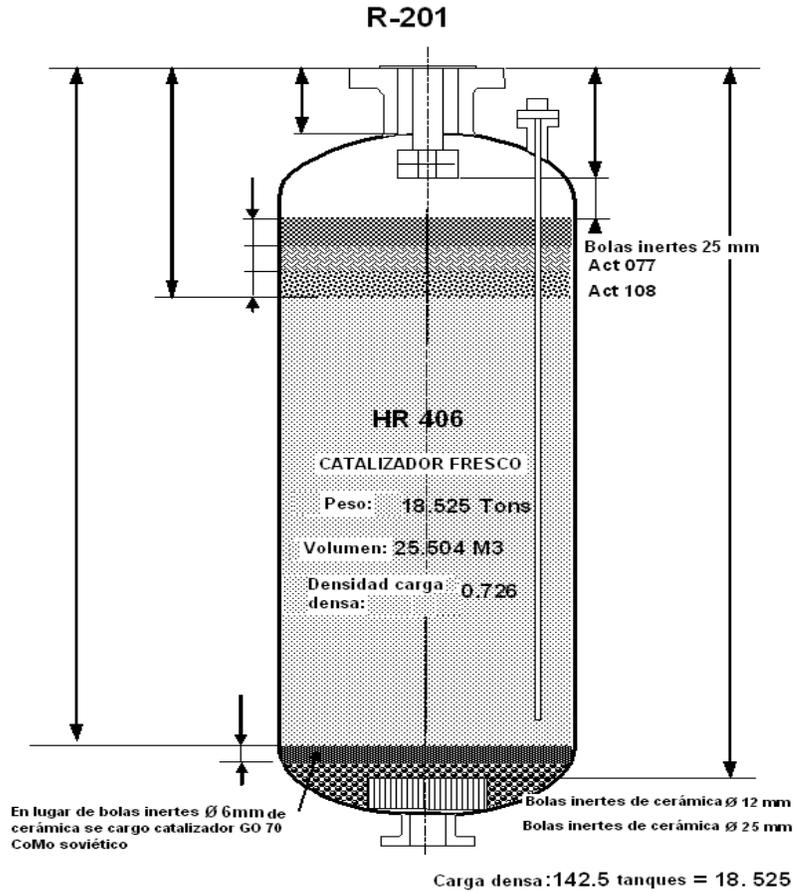
ACT: Anillos cerámicos inertes

ANEXOS

ANEXOS

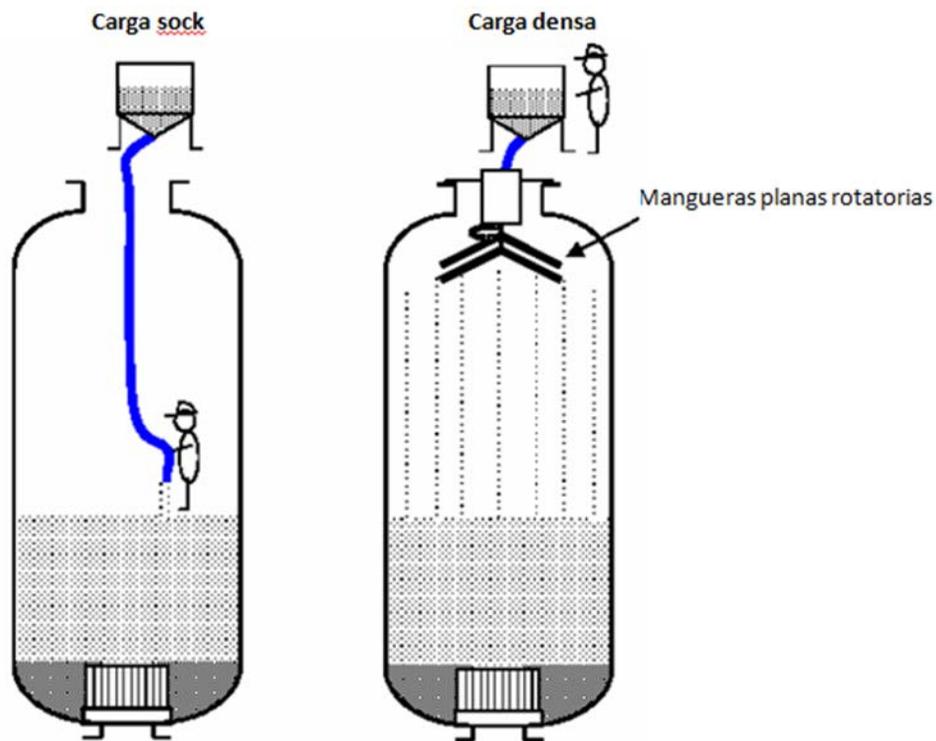


Anexo 2.1.1.1: Diagrama de la unidad de hidrofinación de nafta



CAMA CATALITICA					SIMULACIÓN DE LABORATORIO			
Area (m ²)	Altura (m)	Volumen (m ³)	Peso (t)	Densidad de carga (dc)	Suave (ds)	Densa (dd)	$\frac{dc}{ds} = 1.25$	
3.801	6.71	25.504	18.525	0.726	0.578	0.709		

Anexo 2.1.2.1: Reactor de Hidrofinación



Anexo 2.1.2.2: Tipo de carga del Reactor

Parámetro	Unidad Medida	Valor
Alimentación	m³/h	73.0
Alimentación	t/h	56.7
Presión mínima de salida del reactor	bar A	34.0
Presión parcial mínima de hidrógeno a la salida del reactor	bar A	15.3
Volumen total del producto	m³	25.7
Volumen de catalizador	m³	23.4
Velocidad espacial horaria de líquido	h⁻¹	3.1
Flujo del gas de reciclo	Nm³/h	17000
Relación H₂/HC	Nm³/m³	232.9
Pureza del gas de reciclo	% vol.	75.0
Flujo de reposición	Nm³/h	1000
Pureza del gas de reposición	% vol.	75.0

Anexo 2.1.2.3 Condiciones de operación de la unidad de Hidrofinación

Parámetro	Unidad Medida	Valor
SOR Temperatura de entrada al reactor	°C	265
SOR Temperatura de salida del reactor	°C	267
Incremento de la temperatura adiabática	°C	2
EOR Temperatura de entrada al reactor	°C	329
EOR temperatura de salida del reactor	°C	331
Contenido total de azufre	ppm p/p	0.5
Contenido total de nitrógeno	ppm p/p	0.5
Gravedad específica C5+	-	0.777
Consumo Químico de hidrógeno	Nm ³ /m ³	0.8
Caída de presión de la cama catalítica SOR	Bar	< 0.5
Primer ciclo de vida esperado del Catalizador	Años	> 10

Anexo 2.1.2.4 Comportamiento esperado por diseño del catalizador HR-406

Candidatos	<i>K_c</i>	<i>K_a</i>	<i>K_{competencia}</i>
9	8,56	0,8	9,36

Anexo 2.2.1.1 Coeficientes de competencia de los candidatos

Expertos	Grado Científico	Función
Gabriel Orlando Lobelles	Máster	Especialista A de procesos
Eduardo Figueredo García	Máster	Director de ingeniería
Fernando Piñón Yanes	Máster	Especialista A de Proceso
Ramiro E. Rodríguez Tabares	Máster	Especialista A de Proceso
Rosaura Usagaua Ramos	Máster	Especialista A de Proceso

Anexos

Elso V. Armas Castro	Máster	Especialista A de Proceso
Miriam Paredes del Sol	Máster	Especialista A de Proceso
Serguei Varela Pared	Máster	Especialista A de Proceso
Miguel López Medina	Máster	Especialista A de Proceso

Anexo 2.2.1.2. Relación de Expertos

PREGUNTAS	Sí	NO
Conoce usted el proceso de Hidrofinación de nafta (sección 200 Refinería Cienfuegos)		
Conoce el catalizador que se utiliza en el Reactor (R-201) en este proceso		
Sabe cómo estimar el nivel actividad del catalizador		
Conoce las causas de la desactivación del catalizador		
Conoce como afectan los parámetros operacionales la vida del catalizador		
Se lleva a cabo algún método de análisis que permita estimar el nivel de actividad o de desactivación de este catalizador actualmente		
Conoce algún método que permita estimar el nivel de actividad o de desactivación de este catalizador		

Anexo 2.2.1.3 Cuestionario 1

MÉTODOS	MÉTODO PSEUDO - CINÉTICO	MÉTODO CORRELATIVO
Evaluación		
Nota: 1 punto para el método seleccionado 0 punto para el método no seleccionado		

Anexo 2.2.1.4 Cuestionario 2

Anexos

	Métodos	
	Pseudo-cinético	Correlativo
Suma	3	6
Orden de prioridad	2	1

Anexo 2.2.1.5 Resumen de los resultados

Unidad: Hidrofinación de nafta									
Catalizador: HR-406									
Puesta en Marcha: 6-Sep-08									
		Condiciones de Operación							
Fecha	Tiempo de Corrida Días	Flujo de Alimentación	Flujo	Pureza de H2	Presión de Entrada	Presión de Salida	Temperatura de Entrada	Temperatura de Salida	
		Total	Gas de Reciclo	Gas de Reciclo	Reactor 1	Reactor 1	Reactor R1	Reactor R1	
		m ³ /hr	Nm ³ /hr	vol%	kg/cm ²	kg/cm ²	°C	°C	
		62.03013423	14582.24309	98.96234899	35.91037584	34.53771812	273.1939262	273.9910805	
06-09-08	1	62	12101	99.7	30.1	29.4	277	277	
06-09-08	1	73	17000	75.0	34.0	33.5	273	273	
07-09-08	2	63	13732	99.7	35.8	35.1	278	278	
08-09-08	3	63	13520	99.6	35.8	35.2	278	279	
01-10-08	26	63	12321	99.1	34.7	34.1	268	269	
02-10-08	27	63	12414	98.8	35.2	34.6	267	268	
03-10-08	28	66	12048	98.6	35.0	34.4	268	269	
04-10-08	29	66	12015	99.0	35.1	34.5	267	268	
06-10-08	31	66	11708	99.1	35.1	34.5	268	268	
09-10-08	34	66	11306	99.2	34.5	33.9	267	267	
23-10-08	48	64	14448	99.5	35.1	34.4	267	267	
06-11-08	62	64	12200	99.5	34.8	34.1	267	267	
25-11-08	81	65	15769	99.0	35.5	34.7	268	268	
08-12-08	94	64	14913	98.7	34.7	34.1	266	267	
23-12-08	109	66	12652	98.7	35.0	34.2	268	269	
31-12-08	117	63	11389	98.7	35.7	34.9	267	268	
07-01-09	124	63	16533	98.6	35.7	34.8	266	267	
23-01-09	140	66	14195	98.7	35.7	34.9	268	269	
05-02-09	153	63	15649	98.7	35.6	34.8	275	276	
17-02-09	165	66	15391	98.5	35.6	34.8	269	270	
28-02-09	176	63	16133	98.5	35.5	34.6	265	265	
15-03-09	191	63	15603	98.6	35.5	34.6	266	267	
30-03-09	206	66	17014	98.7	35.8	34.9	266	266	
09-04-09	216	63	16947	98.6	34.3	33.3	268	269	
20-04-09	227	63	13300	98.7	34.8	34.0	265	266	
30-04-09	237	67	17063	98.7	35.4	34.2	266	266	
12-05-09	249	66	16968	98.2	36.0	34.8	268	268	
21-05-09	258	63	14676	98.9	35.3	34.2	267	268	
30-06-09	261	63	11239	100.0	34.9	34.1	266	267	
04-07-09	265	63	12950	99.8	35.6	34.7	266	267	
11-07-09	272	66	14619	99.5	35.9	34.9	266	266	
27-07-09	288	63	14957	99.5	36.0	35.0	265	266	
10-08-09	302	63	15357	99.5	36.1	35.1	266	266	
27-08-09	319	60	15969	99.3	36.0	35.0	266	267	
11-09-09	334	60	15825	99.2	35.5	34.9	263	264	
24-09-09	347	65	15641	99.2	36.2	35.1	265	266	

Anexos

07-10-09	360	58	16235	99.2	35.9	34.9	265	266
21-10-09	374	58	16335	99.0	36.0	34.9	265	266
31-10-09	384	63	14413	99.4	36.1	35.0	264	265
06-11-09	390	60	14927	99.1	36.0	35.0	265	266
16-11-09	400	63	14832	98.8	36.1	35.0	264	265
30-11-09	414	63	14363	99.3	36.0	34.9	266	266
05-12-09	420	60	14682	99.1	35.9	34.9	265	266
10-12-09	425	60	14738	99.3	35.9	34.9	265	266
08-01-10	429	63	14729	99.6	36.0	34.9	264	265
20-01-10	441	63	13250	99.6	35.7	34.7	265	265
31-10-10	452	63	15386	99.2	36.3	35.0	264	265
12-02-10	464	60	14193	99.1	35.7	34.8	263	264
25-02-10	477	59	14075	99.2	35.6	34.8	264	264
07-03-10	487	63	16590	98.8	36.3	35.1	263	264
17-03-10	497	60	16778	98.4	36.1	35.0	264	264
30-03-10	510	58	16916	98.3	36.0	34.9	264	265
12-04-10	523	58	15916	98.8	35.6	34.4	263	263
28-04-10	539	63	14298	98.1	35.6	34.6	264	265
08-05-10	549	63	18147	98.7	36.3	35.1	264	264
01-06-10	550	50	17948	99.3	33.4	32.5	264	265
12-06-10	561	63	14828	99.1	36.2	34.9	264	265
27-06-10	576	61	15549	99.2	36.2	35.0	264	266
09-07-10	588	63	15689	99.2	36.1	34.8	264	264
21-07-10	600	63	15733	99.1	36.1	34.8	262	263
31-07-10	610	62	15667	99.2	36.0	34.7	263	263
16-08-10	626	64	15974	99.0	36.4	35.0	264	264
26-08-10	636	63	15695	99.3	36.3	34.8	263	264
30-08-10	640	63	15714	99.3	36.4	34.9	264	265
10-09-10	651	60	15942	98.9	36.2	34.8	264	264
21-09-10	662	63	16411	98.7	36.4	34.9	264	265
30-09-10	671	63	15932	98.8	36.5	34.9	264	265
09-10-10	680	63	16147	98.6	36.4	34.8	264	264
16-10-10	687	63	14990	98.5	36.3	34.8	264	265
30-10-10	700	62	14663	99.0	36.0	34.5	264	265
03-11-10	704	60	15517	88.6	35.9	34.5	263	264
29-01-11	718	66	13797	99.4	36.5	34.6	263	264
10-02-11	730	65	14137	99.4	36.5	34.7	263	264
27-02-11	747	66	12935	99.1	36.1	34.3	269	270
10-03-11	758	63	13856	99.1	36.0	34.3	269	270
31-03-11	779	63	13917	99.1	36.0	34.3	269	270
10-04-11	789	63	14148	99.1	36.3	34.6	269	270
30-04-11	809	63	12199	99.1	35.1	34.3	268	270
20-05-11	829	58	14996	99.2	36.2	34.5	269	270
31-05-11	840	58	12897	99.0	35.8	34.3	269	270
10-06-11	850	58	12542	99.1	35.7	34.1	269	270
29-06-11	869	58	12398	99.1	35.9	34.3	269	270
18-07-11	888	63	12058	99.2	36.0	34.3	269	270
31-07-11	901	63	12239	98.8	36.1	34.3	269	270
20-08-11	921	63	12561	99.1	36.3	34.4	267	268
31-08-11	932	63	12658	99.2	36.0	33.8	267	268
22-09-11	954	63	13135	99.3	36.7	34.5	267	268
10-10-11	972	63	12409	99.2	36.8	34.5	269	269
31-10-11	993	61	15899	98.9	37.6	34.9	270	270
19-11-11	1004	63	17109	98.7	38.0	35.2	272	273

Anexos

07-12-11	1022	65	14456	98.3	37.2	34.7	274	275
06-01-12	1027	66	12931	99.7	35.7	33.6	272	272
06-02-12	1058	60	11281	99.7	36.4	33.8	271	272
27-02-12	1079	63	11809	99.4	36.0	33.3	272	273
20-03-12	1100	63	11794	99.5	36.1	33.1	274	275
28-03-12	1108	63	12173	99.5	36.6	33.5	274	275
19-04-12	1130	65	11548	99.5	37.4	34.4	274	275
08-05-12	1149	65	11670	99.7	37.5	34.3	275	276
26-05-12	1167	63	11508	99.5	37.5	34.2	275	276
16-06-12	1188	63	11597	99.7	37.3	34.2	276	277
08-07-12	1210	65	13270	99.8	38.3	34.7	274	275
28-07-12	1230	65	13895	100.0	38.6	34.8	274	275
20-08-12	1253	59	14514	99.5	38.2	34.6	277	278
19-09-12	1283	60	13334	99.2	38.1	34.5	278	279
11-10-12	1305	63	13336	99.5	38.5	34.7	278	279
09-11-12	1334	63	14684	99.0	38.8	34.9	278	279
30-11-12	1355	63	15376	98.8	38.8	34.9	279	280
01-01-13	1362	62	13590	99.7	36.8	34.8	280	280
26-01-13	1387	64	13876	99.4	37.1	35.1	280	281
27-02-13	1419	65	14844	99.5	35.9	35.2	282	283
20-03-13	1440	64	14105	99.5	35.9	34.9	284	285
10-04-13	1461	65	14067	99.6	36.6	35.0	288	289
29-04-13	1480	66	14126	99.2	36.4	34.7	289	290
19-05-13	1500	66	14136	99.5	36.7	34.9	288	289
11-06-13	1523	61	14286	99.6	36.6	34.8	271	272
06-07-13	1547	63	14416	99.7	36.7	34.8	274	275
31-07-13	1572	62	14072	99.9	36.8	34.7	273	275
23-08-13	1595	62	14288	99.7	36.9	34.9	279	280
10-09-13	1613	63	14383	99.5	36.9	34.9	280	281
24-09-13	1627	63	14264	99.6	37.2	35.0	279	280
17-10-13	1650	62	14106	99.7	37.0	35.0	278	280
27-10-13	1660	62	13323	97.0	36.8	34.8	280	281
19-11-13	1683	63	13627	99.7	37.0	35.0	284	285
26-11-13	1690	64	13876	99.4	37.1	35.1	286	286
02-02-14	1694	55	15022	99.7	34.8	34.6	283	285
11-02-14	1703	64	15186	99.3	35.1	34.7	284	285
28-02-14	1720	58	14303	99.5	34.7	34.4	283	284
11-03-14	1731	63	14507	99.9	34.9	34.5	290	291
21-03-14	1741	55	15208	99.6	34.6	34.3	285	286
12-04-14	1763	60	14331	99.6	34.9	34.6	285	286
26-04-14	1777	54	16287	99.2	34.7	34.4	286	288
12-05-14	1793	60	15742	99.4	34.8	34.5	289	290
24-05-14	1805	58	15777	99.3	34.7	34.3	289	290
10-06-14	1822	58	16171	99.5	35.0	34.7	290	291
26-06-14	1838	60	15885	99.5	34.9	34.3	291	292
10-07-14	1852	60	16553	99.2	35.0	34.3	291	292
15-07-14	1857	60	16528	99.5	34.8	34.3	291	292
29-07-14	1871	60	17151	99.2	34.7	34.3	292	293
09-08-14	1882	58	16441	99.2	34.6	34.3	294	295
23-08-14	1896	60	16151	99.5	35.0	34.8	293	294
30-08-14	1903	54	16640	99.3	34.9	34.3	291	292
12-09-14	1916	57	16208	99.4	34.7	34.4	294	295
30-09-14	1934	71	16022	99.5	35.0	34.8	296	297
23-10-14	1957	54	16683	99.6	35.0	34.4	294	295
24-05-14	1805	58	15777	99.3	34.7	34.3	289	290
10-06-14	1822	58	16171	99.5	35.0	34.7	290	291
26-06-14	1838	60	15885	99.5	34.9	34.3	291	292
10-07-14	1852	60	16553	99.2	35.0	34.3	291	292
15-07-14	1857	60	16528	99.5	34.8	34.3	291	292
29-07-14	1871	60	17151	99.2	34.7	34.3	292	293
09-08-14	1882	58	16441	99.2	34.6	34.3	294	295
23-08-14	1896	60	16151	99.5	35.0	34.8	293	294
30-08-14	1903	54	16640	99.3	34.9	34.3	291	292
12-09-14	1916	57	16208	99.4	34.7	34.4	294	295
30-09-14	1934	71	16022	99.5	35.0	34.8	296	297
23-10-14	1957	54	16683	99.6	35.0	34.4	294	295
31-10-14	1965	65	16565	99.6	35.7	34.9	295	296
15-11-14	1980	54	17211	99.5	35.1	34.4	295	295
29-11-14	1994	57	15680	99.5	35.3	34.5	296	298
10-12-14	2005	49	16834	99.5	35.0	34.3	296	296
21-12-14	2016	50	16452	99.3	35.0	34.3	298	299

Anexos

Volumen de Catalizador: 25.504 m3

Cantidad de Catalizador: 18525 kg

Propiedades Alimentación							Propiedades del Producto	
GE	Azufre	IBP	Destilación ASTM				GE	Azufre
60/60	wt ppm	°C	10% °C	50% °C	90% °C	FBP °C	60/60	wt ppm
0.75053	47.02919463	74.96	92.067	116.22	155.74	177	0.746684832	0.130805369
0.7492	31.2	79	93	118	153	120	0.7483	0.12
0.777	30.0	70	105	125	155	180	0.777	0.5
0.7471	31.3	70	86	111	147	167	0.7451	0.12
0.7478	30.5	76	90	114	153	183	0.7499	0.11
0.7448	132.0	76	89	113	151	179	0.7475	0.09
0.7459	132.8	75	88	113	149	171	0.7486	0.11
0.7471	162.4	71	90	115	151	170	0.7494	0.12
0.783	169.5	76	92	119	159	187.7	0.75	0.1
0.7492	31.2	79	93	118	153	183	0.75	0.1
0.7479	147.1	76	89	112	146	166	0.7474	0.09
0.7504	38.5	77	95	121	160	177	0.75	0.08
0.747	33.9	81	95	120	155	173	0.75	0.08
0.7454	146.7	75	91	116	153	169	0.7498	0.08
0.7475	42.2	74	91	113	148	170	0.7504	0.09
0.7495	34.1	78	94	119	154	169	0.07504	0.09
0.7474	35.0	74	90	115	155	170	0.7504	0.09
0.7477	36.4	79	90	114	150	170	0.7513	0.08
0.7512	40.6	78	91	115	151	174	0.7519	0.08
0.7479	38.0	75	91	115	155	185	0.7512	0.08
0.7464	34.6	75	89	112	147	184	0.7517	0.08
0.7479	36.9	76	92	117	154	180	0.7503	0.08
0.7483	40.2	72	90	115	149	177	0.7518	0.09
0.7518	42.3	72	94	121	161	181	0.7523	0.08
0.7445	32.5	72	86	110	148	178	0.7498	0.08
0.7482	32.9	70	92	117	157	178	0.7513	0.08
0.7476	32.7	70	91	118	158	177	0.7512	0.08
0.7696	31.3	71	91	119	158	171	0.7514	0.09
0.7498	32.4	74	90	115	154	174	0.7519	0.1
0.748	33.7	72	90	114	149	169	0.7493	0.2
0.7475	33.7	78	95	116	150	168	0.7528	0.18
0.745	30.1	72	89	112	149	172	0.7476	0.17
0.7471	32.4	75	91	114	151	185	0.7491	0.1
0.7494	31.6	75	93	115	152	173	0.7509	0.1
0.7482	34.0	75	91	115	149	180	0.752	0.1
0.7508	33.2	79	94	117	152	175	0.7528	0.14
0.7503	32.0	75	91	117	154	180	0.7512	0.09
0.7489	34.9	71	90	119	156	179	0.7497	0.1
0.7498	35.2	71	91	117	153	176	0.7507	0.11
0.7506	35.7	76	92	117	154	179	0.7507	0.11
0.7523	34.4	72	92	118	151	172	0.7517	0.11
0.7517	32.3	73	95	120	157	182	0.7524	0.15
0.7518	33.4	73	94	121	159	180	0.7526	0.1
0.7509	32.9	74	93	118	154	173	0.751	0.1
0.7519	32.8	75	94	122	160	180	0.7522	0.1
0.754	31.1	74	90	113	147	169	0.7516	0.14
0.7483	33.4	74	93	118	158	179	0.7516	0.18
0.7496	43.6	78	90	116	157	180	0.751	0.1
0.7492	39.04	80	92	115	156	180	0.7498	0.1
0.7491	35.33	72	94	118	160	179	0.7498	0.1
0.7488	40.44	76	92	115	153	173	0.751	0.05
0.751	39.45	72	94	118	158	180	0.7511	0.08
0.7503	42.65	75	92	116	156	179	0.7511	0.08
0.7521	50.6	71	92	119	162	181	0.7528	0.07
0.7512	38.17	72	92	118	156	176	0.7526	0.1

Anexos

0.7495	35.86	75	93	119	156	176	0.7503	0.11
0.7487	39.48	75	91	114	153	177	0.7502	0.18
0.7477	39.08	75	90	115	153	178	0.7498	0.1
0.747	39.58	68	89	114	156	177	0.7486	0.14
0.7472	42.34	73	91	117	160	179	0.7475	0.1
0.7479	36.75	74	92	115	159	182	0.7492	0.13
0.7473	39.75	75	91	114	156	176	0.7489	0.1
0.7493	40.5	73	91	116	159	176	0.7488	0.18
0.7526	45.53	74	94	120	161	179	0.7521	0.16
0.751	45.43	73	93	118	160	178	0.7511	0.14
0.7508	45.05	77	92	118	158	180	0.7513	0.1
0.7501	39.16	75	94	117	159	179	0.7511	0.11
0.7504	32.13	71	90	117	159	179	0.7516	0.08
0.7529	29.96	79	97	120	160	197	0.7506	0.08
0.75	27.01	76	93	116	155	184	0.752	0.09
0.7447	35.43	70	90	114	153	175	0.7516	0.1
0.745	35.1	70	88	111	153	171	0.751	0.08
0.7491	56	73	91	115	161	182	0.7499	0.14
0.7452	39.12	68	88	111	150	172	0.7489	0.2
0.7476	38.92	77	91	114	157	177	0.7482	0.15
0.7444	35.42	71	91	120	161	178	0.7456	0.12
0.7467	39.14	77	91	112	152	172	0.7474	0.09
0.7482	39.57	75	91	115	156	177	0.7481	0.07
0.7486	44.87	81	92	112	152	180	0.7478	0.12
0.7501	39.9	78	92	116	159	181	0.7503	0.08
0.7488	51.22	77	92	115	158	181	0.7504	0.08
0.7468	48.82	75	89	111	169	178	0.7468	0.1
0.7513	42.79	79	94	118	158	178	0.7519	0.08
0.7506	48.29	79	93	115	154	178	0.7505	0.08
0.75	54.83	76	91	115	157	175	0.7524	0.07
0.7492	38.76	77	92	114	157	180	0.7511	0.09
0.7504	48.02	73	93	116	157	175	0.7504	0.09
0.7521	54.57	77	90	116	157	177	0.752	0.16
0.7529	55.47	73	93	121	163	182	0.754	0.11
0.7497	48.12	72	90	116	157	178	0.7491	0.08
0.7503	49.64	77	93	117	160	177	0.7507	0.09

0.7501	49.55	74	90	115	158	176	0.7505	0.09
0.7493	55.32	73	92	117	156	175	0.7518	0.19
0.7492	55.54	74	91	115	158	179	0.752	0.11
0.7496	55.51	78	92	115	160	179	0.75	0.09
0.75	53.1	80	91	115	155	179	0.7504	0.13
0.7535	57.93	77	95	121	159	178	0.7536	0.22
0.7492	43.27	75	92	119	156	173	0.7492	0.09
0.7548	47.28	76	95	123	164	178	0.7552	0.12
0.7512	59.64	78	94	118	159	179	0.752	0.23
0.75	63.93	78	91	112	154	171	0.7504	0.22
0.7519	48.56	77	95	119	158	176	0.7519	0.1
0.7528	51.32	77	91	117	156	178	0.7524	0.19
0.7512	58.74	78	92	118	156	176	0.7524	0.09
0.752	50.99	79	95	118	150	175	0.7512	0.17
0.75	53.84	75	91	118	155	178	0.7519	0.2
0.7496	63.81	77	91	118	156	178	0.7528	0.18
0.75	52.02	72	92	116	154	179	0.7512	0.13
0.7594	29.59	75	91	113	153	176	0.7502	0.15

Anexos

0.7504	47.93	75	92	114	156	175	0.7502	0.12
0.7516	50.51	74	92	116	158	178	0.7512	0.2
0.7496	52.8	77	91	113	155	175	0.7492	0.18
0.7528	38.84	73	92	118	158	178	0.7544	0.1
0.7492	53.01	72	89	112	155	178	0.7496	0.15
0.7504	36.51	75	94	117	157	178	0.7492	0.09
0.7522	33.49	74	92	116	159	178	0.7519	0.13
0.752	29.04	71	90	114	158	176	0.7522	0.09
0.7524	37.32	72	91	115	157	178	0.7523	0.2
0.7534	37.15	75	94	119	159	179	0.7538	0.1
0.7513	29.75	78	94	115	155	184	0.7512	0.14
0.7522	35.45	76	94	117	159	179	0.7525	0.16
0.7509	25.53	74	92	115	156	175	0.7517	0.13
0.7501	34	74	91	114	156	176	0.7498	0.19
0.7518	34.86	77	94	117	158	176	0.7499	0.21
0.7504	29.74	75	92	114	156	175	0.7502	0.12
0.7538	35.97	72	94	119	158	183	0.7501	0.2
0.7488	27.11	75	90	113	153	175	0.7499	0.2
0.7508	31.65	76	93	114	154	177	0.7515	0.21
0.7519	44.34	77	93	115	157	180	0.7521	0.22
0.7537	45.82	76	94	119	160	180	0.7516	0.22
0.7513	31.99	77	93	114	154	177	0.7497	0.2
0.7508	42.08	74	90	114	154	177	0.751	0.21
0.7501	37.22	74	91	114	157	175	0.7512	0.23
0.7543	44.81	76	94	120	163	180	0.7542	0.22
0.7532	44.06	73	95	121	161	187	0.7539	0.22
0.7545	43.59	76	96	122	163	181	0.7519	0.23
0.7532	47.7	77	93	118	158	180	0.7538	0.2
0.7539	31.58	76	93	118	157	179	0.7836	0.21
0.7529	118.8	76	94	116	157	179	0.7515	0.2
0.7511	85.06	76	94	117	158	179	0.7509	0.22
0.747	49.85	74	91	113	153	174	0.7473	0.21
0.7529	78.94	77	94	119	161	181	0.753	0.14
0.7514	74.71	73	93	117	158	180	0.7518	0.12
0.7521	62.46	75	94	119	157	183	0.7509	0.19
0.7516	61.73	76	93	116	157	178	0.7511	0.18
0.7511	66.98	75	92	114	153	178	0.7529	0.12
0.7485	65.81	76	92	111	148	178	0.7528	0.11
0.7521	53.89	80	96	116	154	176	0.7516	0.11
0.7542	69.57	80	97	119	159	180	0.754	0.1
0.7499	48.8	78	94	114	150	172	0.7501	0.1

Anexos

Normalización	E _{gas}	18000	[Kcal/mol]
	T _{norm}	273	[°C]
	P _{corr}	0.68	[1]
	P _{H2, norm}	15.2	[Bar]

Cálculo de las Propiedades														
Azufre Entrada	Azufre Producto	T _{av}	P _{av}	P _{H2}	Relación H2/oil	Flujo Gas de Reciclo	Flujo Gas de Reciclo	MeABP	Alimentado	MVFlujo de Alimentación	SV	K HDS	K standard	K Norm
wt ppm	wt ppm	°C	Bar	Bar	Nm ³ /m3	kmol/h	ton/h	°C	kg/kmol	kmol/h	kmol/h/kg cat.		320°C, 1atm	
47.0291946	0.130805	273.725	35.224	21.0113	233.947	650.5743083	46.55666695	116.702	109.3873873	425.6785042	0.058097318	0.043082011	0.164036009	0.035824314
31	0.12	277.1	29.7	16.6	194.2	539.9	46.5	117.0	109.6	424.6	0.0521	0.043	0.140	0.036
30	0.5	273.0	33.8	15.2	174.7	758.4	56.7	124.8	112.6	503.8	0.0681	0.044	0.162	0.043804
31	0.12	277.9	35.4	20.5	216.8	612.6	47.2	110.2	106.0	445.2	0.0571	0.041	0.130	0.029
31	0.11	278.6	35.5	20.5	213.9	603.2	47.1	114.4	108.2	434.9	0.0560	0.040	0.126	0.028
132	0.09	268.7	34.4	19.0	194.3	549.7	46.8	113.1	107.6	434.7	0.0531	0.052	0.220	0.051
133	0.11	267.7	34.9	19.2	194.3	553.8	47.1	112.2	107.1	439.6	0.0536	0.051	0.221	0.051
162	0.12	268.3	34.7	18.5	180.1	537.5	49.3	114.2	108.2	455.5	0.0536	0.053	0.226	0.054
170	0.1	267.8	34.8	18.3	181.5	536.0	51.3	118.4	108.7	472.2	0.0544	0.056	0.242	0.058
31	0.1	267.8	34.8	18.6	177.1	522.3	49.1	117.0	109.6	448.0	0.0524	0.041	0.178	0.042
147	0.09	266.9	34.2	17.7	170.4	504.4	49.2	111.5	106.7	461.2	0.0521	0.055	0.244	0.060
39	0.08	267.1	34.7	20.7	222.8	644.6	48.4	120.6	111.6	433.8	0.0582	0.046	0.203	0.045
34	0.08	267.1	34.5	19.1	189.4	544.3	47.9	119.0	110.8	432.0	0.0527	0.043	0.190	0.044
147	0.08	268.0	35.1	21.3	239.9	703.5	48.5	115.5	108.9	445.4	0.0620	0.058	0.251	0.054
42	0.09	266.6	34.4	20.3	230.4	665.3	47.8	113.2	107.6	443.8	0.0599	0.047	0.213	0.047
34	0.09	268.4	34.6	19.0	188.4	564.5	49.7	118.0	110.1	451.0	0.0548	0.044	0.187	0.044
35	0.09	267.3	35.3	18.7	177.1	508.1	47.4	115.2	108.7	436.3	0.0510	0.041	0.182	0.043
36	0.08	266.9	35.2	21.8	257.9	737.6	47.3	113.6	107.8	438.3	0.0635	0.048	0.212	0.045
41	0.08	268.9	35.3	20.2	212.4	633.3	49.6	114.6	108.2	457.8	0.0589	0.047	0.199	0.044
38	0.08	275.8	35.2	21.5	245.1	698.2	47.1	115.7	108.9	432.7	0.0610	0.047	0.159	0.034
35	0.08	269.6	35.2	20.8	231.2	686.7	48.9	111.8	106.9	457.9	0.0618	0.048	0.195	0.043
37	0.08	264.9	35.0	21.6	252.8	719.8	47.0	116.5	109.4	429.9	0.0621	0.047	0.223	0.048
40	0.09	266.3	35.1	21.2	243.8	696.1	47.2	113.7	107.8	437.9	0.0612	0.047	0.212	0.046
42	0.08	266.0	35.4	22.0	254.4	759.1	49.6	120.5	111.4	445.4	0.0650	0.050	0.228	0.048
33	0.08	268.6	33.8	21.0	264.4	756.1	47.0	110.1	106.0	443.7	0.0648	0.049	0.207	0.045
33	0.08	265.5	34.4	19.7	207.5	593.4	47.3	117.3	109.8	431.1	0.0553	0.044	0.204	0.046
33	0.08	266.3	34.8	21.6	253.0	761.3	49.8	117.4	109.9	452.8	0.0655	0.049	0.222	0.047
31	0.09	268.0	35.4	21.5	252.4	757.0	50.8	117.8	109.1	465.5	0.0660	0.048	0.206	0.044
32	0.1	267.4	34.8	20.7	231.9	654.8	46.9	115.0	108.5	432.7	0.0587	0.043	0.189	0.042
34	0.2	266.6	34.5	18.4	178.4	501.4	47.1	113.4	107.7	437.5	0.0507	0.036	0.161	0.038
34	0.18	266.7	35.1	20.1	205.4	577.8	47.1	116.4	109.3	430.4	0.0544	0.037	0.166	0.037
30	0.17	266.1	35.4	20.7	221.4	652.2	49.0	112.3	107.2	456.8	0.0599	0.039	0.180	0.040
32	0.1	265.6	35.5	21.4	236.3	667.3	47.0	114.3	108.2	434.8	0.0595	0.043	0.198	0.043
32	0.1	266.3	35.6	21.7	242.5	685.1	47.2	115.7	108.9	433.7	0.0604	0.043	0.195	0.041
34	0.1	266.4	35.5	22.2	263.1	712.4	45.1	114.1	108.1	417.1	0.0610	0.043	0.195	0.041
33	0.14	263.4	35.2	22.0	260.4	706.0	45.3	116.8	109.4	413.5	0.0604	0.040	0.200	0.042
32	0.09	265.6	35.7	21.6	238.9	697.8	48.7	116.1	109.1	446.9	0.0618	0.045	0.208	0.044
35	0.1	266.1	35.4	22.7	277.8	724.3	43.4	116.8	109.5	396.2	0.0605	0.042	0.193	0.040
35	0.11	265.4	35.4	22.7	278.6	728.8	43.5	115.8	108.9	399.6	0.0609	0.042	0.196	0.041
36	0.11	265.0	35.5	21.1	227.4	643.0	47.3	116.5	109.3	432.6	0.0581	0.042	0.199	0.043
34	0.11	266.0	35.5	21.7	246.4	666.0	45.2	116.1	109.0	414.5	0.0583	0.041	0.189	0.040
32	0.15	264.5	35.5	21.3	232.8	661.7	47.3	119.5	110.9	426.8	0.0588	0.039	0.189	0.041
33	0.1	266.1	35.4	21.1	226.2	640.8	47.4	119.9	111.1	426.7	0.0576	0.042	0.192	0.042
33	0.1	265.9	35.4	21.5	242.2	655.0	45.1	117.2	109.7	411.1	0.0576	0.041	0.190	0.041
33	0.1	265.6	35.4	21.8	243.8	657.5	45.2	120.5	111.5	405.1	0.0574	0.041	0.190	0.040
31	0.14	264.7	35.4	21.1	232.7	657.1	47.5	112.5	107.0	444.1	0.0594	0.040	0.193	0.042
33	0.18	265.0	35.2	20.3	209.4	591.1	47.2	118.3	110.3	427.6	0.0550	0.037	0.175	0.039
44	0.1	264.3	35.6	21.7	242.4	686.4	47.2	116.1	109.1	432.6	0.0604	0.045	0.218	0.047
39	0.1	263.4	35.3	21.2	234.5	633.2	44.9	116.3	109.2	411.2	0.0564	0.042	0.209	0.045
35	0.1	264.0	35.2	21.3	236.6	627.9	44.2	119.2	110.8	398.8	0.0554	0.041	0.197	0.042
40	0.05	263.5	35.7	22.2	260.1	740.1	47.2	115.6	108.8	433.4	0.0633	0.051	0.255	0.053
39	0.08	264.3	35.5	22.6	275.1	748.5	45.1	118.7	110.5	407.8	0.0624	0.046	0.224	0.046
43	0.08	264.5	35.5	22.8	286.8	754.7	43.5	116.7	109.4	397.8	0.0622	0.047	0.223	0.046
51	0.07	263.1	35.0	22.3	271.3	710.1	43.6	119.2	110.7	393.8	0.0596	0.048	0.238	0.050
38	0.1	264.5	35.1	20.6	222.7	637.9	47.3	117.3	109.7	431.3	0.0577	0.044	0.210	0.046
36	0.11	264.2	35.7	23.0	284.2	809.6	47.2	118.1	110.2	428.6	0.0668	0.046	0.222	0.045
39	0.18	264.7	32.9	22.9	356.5	800.7	37.4	114.8	108.4	345.3	0.0619	0.040	0.189	0.039
39	0.1	264.7	35.5	21.2	233.3	661.5	47.1	114.7	108.4	434.5	0.0592	0.044	0.211	0.045
40	0.14	265.1	35.6	22.0	252.8	693.7	45.6	114.7	108.4	420.2	0.0601	0.041	0.195	0.041
42	0.1	264.1	35.5	21.8	247.0	700.0	47.1	117.6	110.0	427.9	0.0609	0.045	0.220	0.047
37	0.13	262.3	35.4	21.8	247.5	701.9	47.1	117.1	109.7	429.5	0.0611	0.042	0.218	0.046
40	0.1	263.2	35.3	21.8	250.6	699.0	46.3	115.6	108.9	425.5	0.0607	0.045	0.223	0.047
41	0.18	264.0	35.7	21.9	247.2	712.7	48.0	117.0	109.6	437.5	0.0621	0.041	0.201	0.042
46	0.16	263.5	35.6	21.9	247.5	700.2	47.4	120.1	111.2	426.1	0.0608	0.042	0.208	0.044
45	0.14	264.8	35.6	21.9	247.0	701.1	47.4	118.8	110.5	429.3	0.0610	0.043	0.205	0.043
45	0.1	264.2	35.5	22.2	262.1	711.2	45.2	117.8	110.0	410.4	0.0605	0.045	0.217	0.046
39	0.11	264.6	35.6	22.2	256.1	732.2	47.4	118.6	110.5	429.4	0.0627	0.045	0.214	0.045
32	0.08	264.5	35.7	21.9	250.2	710.8	47.2	116.9	109.5	431.3	0.0616	0.045	0.217	0.046
30	0.08	264.2	35.6	22.1	252.9	720.4	47.4	121.1	111.7	424.3	0.0618	0.045	0.216	0.045
27	0.09	264.6	35.5	21.2	234.1	668.8	47.3	116.8	109.5	431.8	0.0594	0.042	0.203	0.044
35	0.1	264.4	35.2	21.1	234.4	654.2	46.1							

Anexos

39	0.2	264.0	35.6	20.5	215.1	630.7	48.7	111.8	106.9	455.4	0.0586	0.040	0.193	0.043
39	0.15	270.0	35.2	19.5	193.3	577.1	49.6	115.8	109.0	454.9	0.0557	0.041	0.166	0.038
35	0.12	269.7	35.2	20.7	217.6	618.2	47.0	118.9	110.8	424.1	0.0563	0.041	0.167	0.037
39	0.09	269.6	35.1	20.5	218.6	620.9	47.1	113.9	108.0	436.4	0.0571	0.045	0.183	0.040
40	0.07	269.6	35.5	20.9	222.5	631.2	47.2	115.9	109.0	432.4	0.0574	0.046	0.189	0.041
45	0.12	269.4	34.7	19.1	191.1	544.2	47.4	114.3	108.2	437.9	0.0530	0.042	0.174	0.040
40	0.08	270.0	35.3	22.0	256.2	669.0	43.5	117.4	109.8	396.5	0.0575	0.044	0.177	0.037
51	0.08	269.8	35.0	20.5	218.8	575.4	43.7	116.8	109.5	399.0	0.0526	0.044	0.177	0.039
49	0.1	269.7	34.9	20.3	214.3	559.6	43.3	117.0	109.7	395.0	0.0515	0.041	0.168	0.038
43	0.08	269.8	35.1	20.3	211.2	553.1	43.7	118.7	110.5	395.8	0.0512	0.042	0.169	0.038
48	0.08	269.6	35.1	19.3	189.8	538.0	47.3	116.2	109.1	433.2	0.0524	0.045	0.184	0.042
55	0.07	269.4	35.2	19.4	192.5	546.0	47.1	116.2	109.1	431.6	0.0528	0.047	0.193	0.044
39	0.09	267.6	35.3	19.7	197.3	560.4	47.3	116.3	109.2	432.9	0.0536	0.043	0.186	0.042
48	0.09	267.5	34.9	19.7	199.4	564.7	47.3	117.3	109.7	430.7	0.0537	0.045	0.195	0.044
55	0.16	267.8	35.6	20.3	207.0	586.0	47.4	116.1	109.0	435.0	0.0551	0.041	0.180	0.040
55	0.11	269.2	35.6	20.0	195.7	553.6	47.3	120.5	111.4	425.0	0.0528	0.043	0.178	0.040
48	0.08	270.2	36.2	22.5	257.8	709.3	45.7	116.1	109.1	419.2	0.0609	0.047	0.189	0.039
50	0.09	272.4	36.6	23.1	267.8	763.3	47.3	118.4	110.4	428.5	0.0643	0.048	0.180	0.037
50	0.09	274.3	36.0	20.9	218.7	644.9	48.7	116.0	109.0	446.9	0.0589	0.047	0.167	0.036
55	0.19	272.0	34.6	19.4	195.4	576.9	49.4	117.0	109.6	451.1	0.0555	0.042	0.160	0.037
56	0.11	271.7	35.1	19.2	186.7	503.3	45.1	116.4	109.3	412.9	0.0495	0.041	0.159	0.037
56	0.09	272.7	34.6	18.9	186.3	526.8	47.3	117.3	109.8	430.5	0.0517	0.045	0.168	0.039
53	0.13	275.1	34.6	18.9	186.2	526.2	47.3	115.7	108.8	434.1	0.0518	0.042	0.147	0.034
58	0.22	275.2	35.1	19.6	192.9	543.1	47.3	120.4	111.3	425.0	0.0523	0.039	0.133	0.030
43	0.09	274.7	35.9	19.2	176.8	515.2	48.7	117.7	110.0	442.9	0.0517	0.043	0.150	0.035
47	0.12	275.6	35.9	19.4	179.0	520.6	49.1	122.3	112.3	436.7	0.0517	0.041	0.140	0.032
60	0.23	275.6	35.9	19.5	183.2	513.4	47.0	118.9	110.6	424.6	0.0506	0.037	0.127	0.029
64	0.22	276.7	35.7	19.3	183.4	517.4	47.3	114.4	108.2	437.2	0.0515	0.039	0.129	0.030
49	0.1	274.5	36.5	20.9	203.6	592.0	48.9	119.4	110.8	440.9	0.0558	0.044	0.154	0.034
51	0.19	274.9	36.7	21.3	213.7	619.9	48.9	116.6	109.2	447.8	0.0576	0.040	0.140	0.030
59	0.09	277.7	36.4	22.3	243.3	647.5	44.6	117.3	109.7	406.1	0.0569	0.045	0.143	0.030
51	0.17	278.4	36.3	21.3	220.9	594.9	45.1	117.1	109.5	411.3	0.0543	0.039	0.122	0.026
54	0.2	278.6	36.6	21.1	210.2	595.0	47.3	116.7	109.4	432.7	0.0555	0.039	0.122	0.026
64	0.18	278.7	36.8	22.1	232.7	655.1	46.9	116.9	109.5	427.7	0.0585	0.042	0.130	0.027
52	0.13	279.7	36.9	22.3	241.0	686.0	47.3	116.2	109.1	433.4	0.0604	0.044	0.133	0.028
30	0.15	280.3	35.8	20.7	218.4	606.3	47.1	114.5	107.8	436.8	0.0563	0.038	0.112	0.025
48	0.12	280.6	36.1	21.0	216.0	619.1	47.9	116.0	109.0	439.7	0.0572	0.043	0.127	0.028
51	0.2	282.7	35.5	21.1	227.3	662.3	48.8	117.2	109.6	445.4	0.0598	0.042	0.115	0.025
53	0.18	284.7	35.4	20.7	219.5	629.3	47.9	115.0	108.5	441.9	0.0578	0.042	0.109	0.024
39	0.1	288.7	35.8	20.8	214.1	627.6	49.3	117.8	109.9	448.3	0.0581	0.044	0.102	0.022
53	0.15	289.7	35.6	20.4	212.3	630.2	49.5	113.8	107.9	458.6	0.0588	0.044	0.100	0.022
37	0.09	288.5	35.8	20.8	213.5	630.7	49.5	118.1	110.2	448.9	0.0583	0.044	0.104	0.023
33	0.13	271.7	35.7	21.5	234.5	637.4	45.7	117.4	109.7	416.2	0.0569	0.039	0.150	0.032
29	0.09	274.7	35.7	21.3	229.7	643.2	47.0	115.7	108.8	432.5	0.0581	0.042	0.147	0.032
37	0.2	274.1	35.7	21.3	228.5	627.8	46.3	116.2	109.0	424.4	0.0568	0.037	0.133	0.029
37	0.1	279.7	35.9	21.5	229.3	637.4	46.8	119.3	110.7	422.6	0.0572	0.042	0.127	0.027
30	0.14	280.6	35.9	21.4	228.9	641.7	47.0	116.9	109.5	429.1	0.0578	0.039	0.113	0.024
35	0.16	279.7	36.1	21.5	226.1	636.4	47.2	118.6	110.4	428.0	0.0575	0.039	0.117	0.025
26	0.13	279.4	36.0	21.4	226.2	629.3	46.7	116.3	109.2	427.5	0.0571	0.038	0.115	0.025
34	0.19	280.7	35.8	20.2	207.9	594.4	46.6	115.6	108.8	428.4	0.0552	0.037	0.109	0.024
35	0.21	284.7	36.0	21.0	215.6	608.0	47.4	118.3	110.2	429.9	0.0560	0.036	0.094	0.020
30	0.12	285.9	36.1	21.0	216.0	619.1	47.9	116.0	109.0	439.7	0.0572	0.040	0.101	0.022
36	0.2	284.1	34.7	22.2	272.7	670.2	41.4	119.0	110.5	374.4	0.0564	0.036	0.095	0.020
27	0.2	285.0	34.9	20.9	235.3	677.5	48.0	114.1	108.0	444.3	0.0606	0.038	0.098	0.021
32	0.21	283.9	34.5	21.1	246.1	638.1	43.4	115.9	108.9	398.6	0.0560	0.035	0.094	0.020
44	0.22	290.4	34.7	20.8	229.9	647.2	47.4	117.0	109.5	432.6	0.0583	0.039	0.087	0.019
46	0.22	285.5	34.5	22.1	276.4	678.5	41.3	119.5	110.8	372.7	0.0567	0.037	0.094	0.020
32	0.2	285.7	34.7	21.0	237.9	639.4	45.1	115.9	108.9	413.8	0.0569	0.036	0.093	0.020
42	0.21	287.0	34.5	22.6	299.6	726.6	40.5	114.7	108.3	374.1	0.0594	0.038	0.092	0.019
37	0.23	289.6	34.6	21.7	260.5	702.3	45.0	115.8	108.9	413.5	0.0602	0.038	0.086	0.018
45	0.22	289.8	34.5	22.0	270.0	703.9	43.8	120.6	111.4	392.8	0.0592	0.038	0.087	0.018
44	0.22	290.7	34.9	22.5	277.1	721.5	43.7	120.9	111.6	391.9	0.0601	0.038	0.084	0.017
44	0.23	291.7	34.6	21.9	262.8	708.7	45.4	122.1	112.2	404.3	0.0601	0.039	0.083	0.017
48	0.2	291.7	34.6	22.1	273.5	738.5	45.2	118.3	110.1	410.7	0.0620	0.041	0.089	0.019
32	0.21	291.7	34.6	22.1	274.6	737.4	45.1	118.0	110.0	410.3	0.0620	0.038	0.081	0.017
119	0.2	292.7	34.5	22.3	284.2	765.2	45.1	117.8	109.9	410.1	0.0634	0.049	0.102	0.021
85	0.22	294.4	34.5	22.2	281.3	733.5	43.6	118.3	110.3	395.1	0.0609	0.044	0.087	0.018
50	0.21	293.8	34.9	22.1	267.9	720.6	44.8	114.5	108.3	413.7	0.0612	0.041	0.082	0.017
79	0.14	291.9	34.6	23.0	305.8	742.4	40.7	119.8	111.0	366.4	0.0599	0.045	0.096	0.020
75	0.12	294.7	34.5	22.3	282.9	723.1	42.8	117.9	110.0	388.9	0.0600	0.047	0.092	0.019
62	0.19	296.2	34.9	20.7	224.6	714.8	53.4	118.8	110.5	483.3	0.0647	0.048	0.090	0.020
62	0.18	294.7	34.7	23.1	307.8	744.3	40.6	117.3	109.7	369.8	0.0601	0.042	0.082	0.017
67	0.12	295.9	35.3	21.8	254.0	739.0	48.8	115.2	108.6	449.4	0.0642	0.050	0.095	0.020
66	0.11	295.1	34.8	23.3	319.8	767.9	40.1	112.9	107.4	373.1	0.0616	0.046	0.090	0.018
54	0.11	297.3	34.9	22.3	274.6	699.5	42.7	117.8	109.9	388.4	0.0587	0.044	0.081	0.017
70	0.1	296.3	34.6	23.9	343.2	751.0	36.8	120.5	111.4	330.4	0.0584	0.044	0.083	0.016
49	0.1	298.7	34.6	23.4	326.4	734.0	37.5	115.3	108.6	345.3	0.0583	0.042	0.074	0.015

Anexos

RA	WABT Norm	ΔP	TMP	HDS	LHSV
	$^{\circ}C$	Bar	$^{\circ}C$	%	h^{-1}
0.81782466	281.8198036	1.372657718	137.9002	99.68359	2.432173
0.814	279.9	0.7	136.75	99.61477	2.435304
1.000	273.0	0.5	141.25	98.33333	2.862296
0.657	287.2	0.6	130.375	99.61661	2.476474
0.635	288.4	0.6	135.375	99.63934	2.467848
1.170	267.9	0.5	133.75	99.93182	2.463535
1.168	267.9	0.5	132.375	99.91717	2.474906
1.225	266.4	0.6	134.375	99.92612	2.585477
1.321	264.0	0.6	140.625	99.941	2.569793
0.964	274.2	0.6	136.75	99.67897	2.569793
1.359	263.1	0.6	130.375	99.9388	2.579203
1.020	272.3	0.8	142.125	99.79221	2.528623
1.006	272.8	0.7	138.75	99.76422	2.512155
1.234	266.2	0.8	136	99.94548	2.551757
1.082	270.4	0.6	132.125	99.78673	2.504705
0.995	273.2	0.8	137.75	99.73584	2.598808
0.977	273.8	0.8	136.875	99.74293	2.488237
1.028	272.1	0.8	133.5	99.78046	2.478435
1.012	272.6	0.9	134.5	99.80305	2.586653
0.777	281.4	0.8	137	99.78958	2.470985
0.976	273.8	0.8	131	99.76905	2.570577
1.085	270.3	0.9	137	99.78314	2.465104
1.045	271.6	0.9	133.125	99.77618	2.474514
1.096	270.0	1.0	142.625	99.81101	2.587829
1.030	272.0	0.9	130.75	99.75385	2.477651
1.060	271.1	0.9	138.875	99.75684	2.480003
1.081	270.4	1.2	139.625	99.7552	2.609787
1.006	272.8	1.2	139.875	99.71228	2.587829
0.949	274.7	1.1	136.25	99.69126	2.454517
0.874	277.5	0.8	132.875	99.40653	2.469417
0.849	278.5	0.9	134.625	99.46572	2.46824
0.904	276.3	1.1	132.25	99.43597	2.576851
0.974	273.9	1.0	134.25	99.69136	2.469024
0.946	274.8	1.0	135.375	99.68384	2.470985
0.933	275.3	1.0	133.25	99.70554	2.361982
0.963	274.2	0.5	136	99.57869	2.363159
1.015	272.5	1.1	136.875	99.71875	2.547051
0.912	276.1	1.0	138.5	99.7138	2.272193
0.926	275.5	1.0	136.25	99.68768	2.276506
0.987	273.4	1.0	137	99.69188	2.469417
0.920	275.8	1.0	135.375	99.68033	2.354141
0.928	275.5	1.1	140	99.5356	2.469024
0.949	274.7	1.1	141.375	99.70015	2.472945
0.927	275.5	1.1	137.375	99.69596	2.354533
0.919	275.8	1.0	142.25	99.69549	2.354533
0.956	274.5	1.2	131.375	99.55013	2.470593
0.888	277.0	1.0	139.875	99.46027	2.472161
1.062	271.0	1.2	138.375	99.77038	2.46824
1.035	271.9	0.9	137.75	99.74385	2.351004
0.970	274.0	0.9	141.25	99.71695	2.313363
1.218	266.6	1.2	135.875	99.87636	2.469809
1.060	271.1	1.1	140	99.79721	2.35218
1.047	271.5	1.1	138	99.81243	2.273761
1.138	268.8	1.1	142.5	99.86166	2.272585
1.060	271.1	1.0	138.5	99.73801	2.469809
1.036	271.8	1.2	138.875	99.69325	2.470985
0.887	277.0	0.8	135.5	99.54407	1.960477
1.038	271.8	1.3	135.625	99.74411	2.470201
0.941	275.0	1.3	137.125	99.64629	2.391782
1.064	271.0	1.3	140.625	99.76382	2.470201
1.057	271.2	1.3	139.625	99.64626	2.470201
1.082	270.4	1.3	137.375	99.74843	2.430991
0.969	274.0	1.3	139.75	99.55556	2.50941
1.005	272.8	1.5	142.375	99.64858	2.46824
0.988	273.4	1.5	141.125	99.69183	2.476866
1.039	271.7	1.5	139.75	99.77802	2.358061
1.025	272.2	1.5	140.375	99.7191	2.479219
1.048	271.5	1.6	139.875	99.75101	2.467848
1.034	271.9	1.6	142.125	99.73298	2.469024
1.001	273.0	1.5	137.5	99.66679	2.471377
1.022	272.3	1.5	135.375	99.71775	2.429423
1.251	265.7	1.4	134.375	99.77208	2.360806
1.097	270.0	1.9	140.75	99.75	2.583908

Anexos

0.973	273.9	1.8	132.5	99.48875	2.561559
0.866	277.8	1.8	138	99.61459	2.601161
0.836	279.0	1.7	142	99.66121	2.474906
0.923	275.7	1.7	134.375	99.77006	2.474514
0.942	275.0	1.7	137.625	99.8231	2.470985
0.924	275.6	0.8	134.5	99.73256	2.480395
0.850	278.4	1.7	139.875	99.7995	2.275721
0.895	276.7	1.6	139	99.84381	2.288661
0.856	278.2	1.6	144.5	99.79517	2.274545
0.862	277.9	1.5	140	99.81304	2.281603
0.966	274.1	1.7	136.625	99.83433	2.469809
1.008	272.7	1.9	138.25	99.87233	2.461967
0.964	274.2	1.9	138.125	99.7678	2.47373
1.012	272.6	2.2	138.75	99.81258	2.469809
0.913	276.0	2.2	138.375	99.7068	2.471769
0.912	276.1	2.3	143.75	99.80169	2.465888
0.893	276.8	2.7	138.375	99.83375	2.391782
0.839	278.8	2.8	140.875	99.81869	2.470985
0.833	279.1	2.6	138.75	99.81837	2.547051
0.837	278.9	2.1	138.25	99.65654	2.587045
0.836	279.0	2.6	138.875	99.80194	2.36159
0.892	276.8	2.7	140.25	99.83787	2.471769
0.782	281.2	3.0	137	99.75518	2.470201
0.694	285.3	3.1	141.5	99.62023	2.461183
0.792	280.8	3.1	138.75	99.792	2.549404
0.734	283.4	3.2	145.125	99.74619	2.548228
0.664	286.8	3.3	140.625	99.61435	2.450988
0.678	286.1	3.1	135.625	99.65587	2.471769
0.769	281.8	3.7	140.375	99.79407	2.54862
0.689	285.5	3.8	138.125	99.62977	2.547836
0.683	285.9	3.6	138.5	99.84678	2.32591
0.597	290.5	3.6	135.125	99.6666	2.349043
0.604	290.1	3.8	137.75	99.62853	2.474514
0.624	288.9	4.0	138.375	99.71791	2.450596
0.630	288.6	3.9	136.75	99.7501	2.472553
0.562	292.7	2.0	135.25	99.49307	2.431775
0.631	288.6	2.0	137.5	99.74963	2.504313
0.568	292.3	0.8	139.25	99.60404	2.546659
0.547	293.6	1.0	136.5	99.65909	2.50745
0.510	296.1	1.6	139.75	99.74253	2.567048
0.506	296.4	1.7	136	99.71703	2.588614
0.517	295.6	1.8	139.125	99.75349	2.583908
0.735	283.3	1.8	139.875	99.61182	2.380411
0.723	283.9	1.9	138.5	99.69008	2.452949
0.652	287.4	2.0	138.25	99.46409	2.411386
0.620	289.2	2.0	140.875	99.73082	2.43452
0.554	293.2	2.0	137.375	99.52941	2.451772
0.570	292.1	2.2	140.375	99.54866	2.462359
0.562	292.7	2.0	137.75	99.4908	2.437265
0.556	293.0	2.0	137.375	99.44118	2.436088
0.467	299.3	2.0	139.75	99.39759	2.471769
0.498	297.0	2.0	137.5	99.5965	2.504313
0.452	300.5	0.3	140.25	99.44398	2.152604
0.484	298.0	0.4	135.125	99.26226	2.512939
0.465	299.4	0.3	136.375	99.33649	2.26788
0.435	301.9	0.4	138.5	99.50383	2.470593
0.450	300.6	0.3	141.5	99.51986	2.148683
0.458	299.9	0.3	136.375	99.3748	2.352572
0.434	301.9	0.3	136	99.50095	2.115354
0.416	303.5	0.3	138	99.38205	2.354533
0.417	303.4	0.3	143.625	99.50904	2.274545
0.398	305.1	0.3	142.75	99.50068	2.276506
0.397	305.2	0.6	144.375	99.47236	2.358454
0.424	302.8	0.7	139.875	99.58071	2.354925
0.387	306.1	0.6	139.25	99.33502	2.346691
0.486	297.8	0.5	138.875	99.83165	2.346691
0.416	303.5	0.3	139.75	99.74136	2.274545
0.394	305.5	0.2	135.25	99.57874	2.351788
0.445	301.0	0.6	142.125	99.82265	2.118099
0.435	301.8	0.3	139.625	99.83938	2.232983
0.448	300.7	0.2	139.625	99.69581	2.783485
0.378	307.0	0.6	138.75	99.70841	2.116531
0.456	300.1	0.8	135.625	99.82084	2.547051
0.415	303.6	0.7	131.75	99.83285	2.099671
0.382	306.6	0.8	137.25	99.79588	2.226317
0.376	307.2	0.7	141.25	99.85626	1.913033
0.342	310.8	0.6	134	99.79508	1.961261

Anexo 3.1.1 Datos procesados en el Excel, desde 06/09/2008 hasta 21/12/2014

Anexos

Desde	Hasta	Dias
06/11/2008	24/11/2008	18
21/05/2009	28/06/2009	38
10/12/2009	04/01/2010	24
08/05/2010	01/06/2010	23
03/11/2010	15/01/2011	73
08/12/2011	01/01/2012	23
14/01/2012	04/02/2012	20
08/12/2012	01/01/2013	23
15/07/2013	21/07/2013	6
29/11/2013	31/12/2013	32
	TOTAL	280

Anexo 3.1.2. Datos no incluidos por paradas de la unidad.