

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

HIDROCRAQUEO DE ANTRACENO UTILIZANDO UN CATALIZADOR (Co-Mo) SOPORTADO, EMPLEANDO UN SISTEMA DE REACCION DE FLUJO CONTINUO.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por T.S.U. Vargas R. Andreina M.
Para optar al título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2012

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO I

HIDROCRAQUEO DE ANTRACENO UTILIZANDO UN CATALIZADOR (Co-Mo) SOPORTADO, EMPLEANDO UN SISTEMA DE REACCION DE FLUJO CONTINUO

Tutor Académico: Dr. Trino Romero

Tutor Industrial: Ing. José Castro

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por T.S.U. Vargas R. Andreina M.
Para optar al título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2012

Caracas, Junio 2012

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Andreina Vargas, titulado:

**“HIDROCRAQUEO DE ANTRACENO UTILIZANDO UN CATALIZADOR
(Co-Mo) SOPORTADO, EMPLEANDO UN SISTEMA DE REACCION DE
FLUJO CONTINUO”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Química y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el auto, lo declaran APROBADO.

Prof. Luis García
Jurado

Ing. Douglas González
Jurado

Prof. Dr. Trino Romero
Tutor Académico

Ing. José Castro
Tutor Industrial

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela, la cual ha sido mi segunda casa en los últimos años y me ha brindado la formación académica, así mismo a la Escuela y a sus profesores que aportaron todo su saber y conocimientos para completar esta etapa de mi vida.

A PDVSA-Intevep y a todas las personas que participaron e hicieron posible este trabajo, en especial a Rosa Caldera y Douglas Castellanos por brindarme todo su apoyo en la Planta, por su amistad y por toda la confianza que depositaron en mí. Yleyna, Héctor, Raúl, Roberto y todos aquellos que me hicieron sentir como una más de la familia.

A mis tutores: Ing. José Castro por toda la asesoría, apoyo personal y profesional. Gracias por brindarme la oportunidad de desarrollar este trabajo. Dr. Trino Romero por toda la guía y colaboración prestada en todo momento.

Un especial agradecimiento a mis padres, familiares y amigos que creyeron en mí y apoyaron para lograr esta meta. Al Profesor Humberto Kum por su apoyo y amistad.

A todas las persona que de una manera u otra contribuyeron con la realización de este trabajo.

Vargas R. Andreina M.

HIDROCRAQUEO DE ANTRACENO UTILIZANDO UN CATALIZADOR (Co-Mo) SOPORTADO, EMPLEANDO UN SISTEMA DE REACCION DE FLUJO CONTINUO

Tutor Académico: Prof. Trino Romero. Tutor Industrial: Ing. José Castro.

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2012, 73 p.

Palabras Claves: Hidrocraqueo, Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares (HAP's), Antraceno, catalizador Co-Mo/Zeolita-Al₂O₃.

Resumen: Con el fin de estudiar la conversión del petróleo en productos más valiosos, se han realizado diferentes estudios experimentales utilizando hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP's) como reactivo. Aunque la mayoría de los autores están de acuerdo en un mecanismo de reacción general, los resultados de estos estudios muestran diferencias considerables. En este Trabajo Especial de Grado, fue estudiada la reactividad y el mecanismo general de reacción del hidrocraqueo de antraceno usando un catalizador sulfurado de cobalto-molibdeno soportado sobre zeolitas-alúmina, con presencia y ausencia de contaminantes de compuestos sulfurados y nitrogenados en la carga, empleando un sistema de reacción de flujo continuo. Los experimentos se llevaron a cabo en un rango de temperatura de 350-390 °C, presión de 1000 psig (6,9 MPa), velocidad Espacial 2, 3, y 4 h⁻¹ y la relación H₂/antraceno se fijó en 96 mol/mol, en un lecho de catalizador de 5 ml y una carga líquida conformada por 1% en peso de antraceno, quinolina, ciclohexil amina y dimetilo de disulfuro en tolueno. La conversión del antraceno y distribución de productos se determinó mediante las técnicas de cromatografía de gases y espectrometría de masa. Se demostró que el mecanismo de reacción del hidrocraqueo del antraceno en catalizadores sulfurados de Co-Mo/ zeolita-Al₂O₃, esta concertada mediante la hidrogenación sucesiva del primer y segundo anillo aromático para luego tanto el intermediario de la hidrogenación del primer anillo, como el intermediario del segundo anillo van hacia la formación de productos de craqueo de naftaleno y tetralina, en las condiciones de operación estudiadas.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	ii
INDICE DE FIGURAS	viii
INDICE DE TABLAS.....	x
ABREVIATURAS.....	xi
INTRODUCCION	1
CAPITULO I. FUNDAMENTO DE LA INVESTIGACIÓN.....	3
1.1. Planteamiento del Problema.....	3
1.2. Antecedentes	5
1.3. Objetivos	14
1.3.1. <i>OBJETIVO GENERAL</i>	14
1.3.2. <i>OBJETIVOS ESPECÍFICO</i>	14
CAPITULO II. MARCO TEORICO	15
2.1. Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares (HAP's).....	15
2.2. Propiedades	16
2.3. Reactividad.....	17
2.4. Métodos Analíticos	18
2.5. Hidrocraqueo de Petróleo.....	18
2.5.1. <i>PROCESO DE HIDROCRAQUEO</i>	19
2.5.2. <i>ALIMENTACIÓN Y PRODUCTOS</i>	20
2.5.3. <i>REACCIONES DE HIDROCRAQUEO</i>	20
2.5.4. <i>CATALIZADORES DE HIDROCRAQUEO</i>	22
2.5.5. <i>VARIABLES DE OPERACIÓN EN HIDROCRAQUEO</i>	25
2.5.6. <i>CINÉTICA DE HIDROCRAQUEO</i>	27
CAPITULO III. MARCO METODOLOGICO	29
3.1. Materiales utilizados.	29
3.2. Equipos.....	30
3.2.1. <i>PLANTA BANCO DE HIDROTRATAMIENTO</i>	30
3.2.2. <i>CROMATÓGRAFO DE GASES</i>	34
3.2.3. <i>ESPECTRÓMETRO DE MASA</i>	35

3.3.	Procedimiento Experimental.....	35
3.3.1.	<i>PREPARACIÓN DE LA CARGA DE HIDROCRAQUEO</i>	36
3.3.2.	<i>CALIBRACIÓN DE VÁLVULA DE CONTROL DE FLUJO DE GAS</i>	36
3.3.3.	<i>CARGA DEL CATALIZADOR</i>	37
3.3.4.	<i>ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR</i>	38
3.3.5.	<i>FLUJO DE CARGA Y VOLUMEN DE CATALIZADOR A UTILIZAR EN LAS PRUEBAS DE HIDROCRAQUEO</i>	41
3.3.6.	<i>TIPO DE REACTOR</i>	42
3.3.7.	<i>PRUEBA DE FUNCIONAMIENTO DE HIDROCRAQUEO</i>	42
3.4.	Tratamiento de los datos para el análisis de los productos.	43
3.4.1.	<i>ANÁLISIS DEL PRODUCTO LÍQUIDO</i>	44
3.4.2.	<i>ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS</i>	45
CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....		50
4.1.	Estabilización del catalizador.....	50
4.2.	Efecto de la Temperatura en el Hidrocraqueo de Antraceno	52
4.3.	Efecto de la Velocidad Espacial en el Hidrocraqueo de Antraceno.....	62
CAPITULO V: CONCLUSIONES		67
RECOMENDACIONES.....		68
BIBLIOGRAFIA.....		69
APENDICE.....		72

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Vías de reacción de la hidrogenación del Pireno; según Girgis Gates (1994).....	5
Figura 2. Vías de hidrogenación de a) Naftaleno, b) Antraceno, según Korre y col. (1995).	6
Figura 3. Esquema de reacción propuestos por a) Yamada y col. (1977), b) Sato y col. (1999).	7
Figura 4. Vía de hidrocrqueo de fenantreno según Qader y col. (1973).	8
Figura 5. Mecanismo de hidrocrqueo de bi y tetra hidrofenantreno según Lemberon y Guisnet (1984).	9
Figura 6. Red de reacción propuesta por Castro José (2009).	10
Figura 7. Fórmulas estructurales hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP`s).	16
Figura 8. Representación esquemática del naftaleno.	16
Figura 9. Sextetos Aromáticos a) Antraceno y b) Fenantreno (Clar, 1964).	17
Figura 10. Craqueo e hidrogenación de hidrocarburo.....	21
Figura 11. Reacciones de Hidrocrqueo (Hernández, 2004).	22
Figura 12. Clasificación de los catalizadores de hidrocrqueo (Secherzer and Gruia, 1996).....	23
Figura 13. Estructura de un catalizador de zeolita tipo Y.....	24
Figura 14. Diagrama de flujo de sistema de reacción.....	31
Figura 15. Bomba tipo jeringa.....	32
Figura 16. Esquema del reactor de hidrocrqueo (Castro, 2009).....	33
Figura 17. Cromatógrafo de gases HP 6890.	34
Figura 18. Curva de calibración de válvula de control de flujo de gas.....	37
Figura 19. Configuración del lecho de catalizador en el reactor.	38
Figura 20. Rampa de calentamiento para la presulfuración del catalizador.....	40
Figura 21. Programa de temperatura del Cromatógrafo para el análisis de productos líquidos.	45
Figura 22. Productos principales de la estabilizacion del catalizador.....	51

Figura 23. Selectividad molar de hidrogenación y craqueo, de los experimentos con y sin contaminantes (P=1000 psig, V.E= 2 h ⁻¹).....	53
Figura 24. Selectividad molar de productos hidrogenados sin contaminantes en la carga (P=1000 psig, V.E= 2 h ⁻¹ , relación H ₂ /ant.=96 mol/mol).....	54
Figura 25. Reacciones de hidrogenación del antraceno.....	56
Figura 26. Selectividad molar de los grupos de reacciones de craqueo, sin presencia de contaminantes en la carga (P=1000 psig, V.E= 2 h ⁻¹).....	57
Figura 27. Selectividad de productos hidrogenados con presencia de contaminantes (P=1000 psig, V.E= 2 h ⁻¹ , relación H ₂ /ant.=96 mol/mol).....	59
Figura 28. Selectividad de grupos de reacciones de craqueo, con contaminantes. (P=1000 psig, V.E= 2 h ⁻¹ , relación H ₂ /ant.=96 mol/mol).....	60
Figura 29. Velocidad global de la reacción de hidrocraqueo de antraceno.	61
Figura 30. Rendimiento de productos hidrogenados en función de la velocidad espacial, con presencia de contaminantes en la carga.....	62
Figura 31. Rendimiento de familias de reacciones de craqueo en función de la velocidad espacial, con presencia de contaminantes en la carga.	63
Figura 32. Primera hidrogenación del antraceno.	65
Figura 33. Segunda hidrogenación del antraceno.	66
Figura 34. Tercera Hidrogenación Vs. Craqueo del antraceno.....	67
Figura 35. Mecanismo de reacción propuesto para el hidrocraqueo de antraceno.	71

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Constantes de equilibrio para la hidrogenación de antraceno y fenantreno, según Frye (1962) y Frye y Weitkamp (1969).....	5
Tabla 2. Estudios de hidro craqueo de HAP de dos anillos.	11
Tabla 3. Estudios de hidro craqueo de HAP de tres anillos.	12
Tabla 4. Estudios de hidro craqueo de HAP de cuatro anillos.	13
Tabla 5. Materia prima y productos del Hidro craqueo	20
Tabla 6. Resistencia de hidrogenación y craqueo de un catalizador bifuncional.	24
Tabla 7. Propiedades de los compuestos utilizados en los experimentos.	29
Tabla 8. Características del catalizador.....	30
Tabla 9. Plan Experimental	35
Tabla 10. Distribución de los compuestos que forman la carga de hidro craqueo	36
Tabla 11. Parámetros del método del Cromatógrafo para el análisis de los productos líquidos.	44
Tabla 12. Compuestos obtenidos en los productos de hidro craqueo en el cromatógrafo de gases empleado.	46
Tabla 13. Clasificación de los productos hidrogenados.....	47
Tabla 14. Clasificación de los grupos de reacciones de hidro craqueo.....	49
Tabla 15. Condiciones de operación para la estabilización del catalizador	50
Tabla 16. Composición de la alimentación para estabilización del catalizador... ..	51

ABREVIATURAS

Co-Mo	Cobalto y Molibdeno
DMDS	Dimetil Disulfuro
Ea	Energía de Activación
FCC	Craqueo Catalítico Fluidizado
GC	Cromatógrafo de gas
GC-MS	Cromatografía de Gas + Espectrometría de Masa
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodeoxigenación
HDS	Hidrodesulfuración
Intevep	Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo
LHSV	Velocidad Espacial
Ni-Mo	Níquel y Molibdeno
P	Presión
CAP's	Compuestos Aromáticos Policíclicos
HAP's	Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares
PC	Computador Personal
TR	Tiempo de Residencia
T	Temperatura
TCD	Detector de Termo-Conductividad
TGA	Análisis Termo - Gravimétrico

INTRODUCCION

La creciente demanda de destilados medios y el aumento de la producción de crudos pesados han colocado al hidrocraqueo como uno de los procesos secundarios más importantes en la refinación de petróleo. El hidrocraqueo es un proceso de refinación para la conversión de gasóleos pesados en destilados ligeros (nafta, kerosén, diesel, etc.) o para la fabricación de bases de aceites lubricantes. Durante el hidrocraqueo, las moléculas de alto peso molecular se rompen para formar compuestos de menor peso molecular. Así mismo, en vista de que la reacción toma lugar sobre un catalizador en presencia de una atmosfera rica de hidrogeno, otras reacciones, tales como la hidrodesulfuración y la hidrodesmetalización, se producen simultáneamente.

El catalizador empleado en el hidrocraqueo es bifuncional, compuesto por una función metálica que promueve la hidrogenación y una función ácida que promueve el craqueo. La hidrogenólisis del enlace C-S, C-N o C-M elimina las impurezas en la alimentación, tales como azufre (S), nitrógeno (N) y metales (M). Mientras que el craqueo rompe los enlaces C-C, resultando productos no saturados más estables como consecuencia de la hidrogenación.

En este Trabajo Especial de Grado se determinó la reactividad y el mecanismo global de reacción para fracciones pesadas de petróleo, utilizando una molécula modelo de antraceno, empleando un catalizador Co-Mo soportado en zeolita + alúmina, utilizando una carga con presencia de contaminantes azufrados y nitrogenados. La idea es simular un corte típico de gasóleo de vacío (VGO), que normalmente es de bajo valor comercial, para convertirlo en productos de mayor valor agregado. Para cumplir con esta meta se propone determinar la reactividad del antraceno: con un catalizador basado en zeolitas sin presencia de contaminantes en la carga y a condiciones típicas de hidrocraqueo, variando condiciones de operación (temperatura, presión, velocidad espacial) con presencia de contaminantes sulfurados y nitrogenados en la carga. Conjuntamente, se propondrá el mecanismo de reacción para explicar la distribución de los productos obtenidos.

El Trabajo Especial de Grado esta dividido en cinco capítulos. En el primer capítulo se establece el planteamiento del problema, antecedentes y objetivos. En el capítulo II, se explican las bases y aspectos teóricos fundamentales para realizar esta investigación. El capítulo III, presenta el marco metodológico, donde se explica detalladamente cada uno de los pasos a seguir para cumplir con los objetivos planteados. El capítulo IV muestra los resultados y discusión de resultados obtenidos en éste Trabajo Especial de Grado y finalmente el capítulo V presenta las conclusiones y recomendaciones para futuros trabajos.

CAPITULO I. FUNDAMENTO DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo se presentan las bases que fundamentan esta investigación, entre las cuales se encuentran: el planteamiento del problema, los antecedentes y/o investigaciones previas relacionadas con la hidrocraqueo de hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP's), el objetivo general y los respectivos objetivos específicos

1.1. Planteamiento del Problema

El petróleo es la principal fuente de energía en el mundo, que representa aproximadamente el 35-40% de la energía consumida, y es la base esencial para la fabricación de un gran número de productos consumidos a nivel mundial. En la actualidad el petróleo crudo es cada vez más pesado y corrosivo de lo que era en el pasado, esto se debe a que en gran parte los campos con variedades de crudos de mejor calidad fueron los primeros en ser explotados, y la preferencia de las refinerías de petróleo de alta calidad ha llevado al agotamiento significativo de las reservas en los últimos 100 años.

En Venezuela, La Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) es el reservorio de petróleo extrapesado más grande del mundo, con un área de aproximadamente 55.300 Km² y un estimado de 1,3 billones de barriles de petróleo. Venezuela fué clasificada en octubre de 2008 como el segundo país con las mayores reservas probadas de petróleo en el mundo, con 153 mil millones de barriles en reservas (OPEC, 2008)

Basado en esta información, la industria del petróleo en los últimos años se ha visto presionada para desarrollar nuevos catalizadores y tecnologías que permitan el procesamiento de crudos cada vez más pesados, con alto contenido de heteroátomos y poliaromáticos, a la vez que deben limitar el contenido de benceno, azufre y aromáticos en gasolinas y destilados medios. Estos requerimientos impulsan avances particularmente en las tecnologías de hidrotratamiento e hidrocraqueo.

El hidrocrqueo es uno de los procesos de refinación de petróleo más versátil, donde los destilados de vacío, se puede transformar en productos más livianos fundamentalmente GLP, nafta, kerosén, diesel y bases para fabricación de lubricantes. Al mismo tiempo que el hidrocrqueo se lleva a cabo, son eliminados por completo los heteroátomos de azufre, nitrógeno y oxígeno de la fracción de hidrocarburos tratada y además, son saturadas las olefinas. Siendo el hidrocrqueo el único proceso de conversión de hidrocarburo que remueve contaminantes a bajos niveles.

El proceso de hidrocrqueo provee una amplia variedad de productos deseados a partir de una diversidad de alimentaciones típicas que van desde fracciones vírgenes de petróleo crudo y condensados de gas, hasta fracciones de craqueo catalítico y craqueo térmico. Esta flexibilidad le da al proceso de hidrocrqueo un papel particularmente importante en las refinerías, ya que las refinerías, deben responder a fuentes de alimentación de baja calidad, limitaciones de gastos de capital, las exigencias regulatorias, y la intensa competencia, siendo cada uno de estos problemas complejos para las refinerías.

Una de las primeras investigaciones en el área de conversión de petróleo ha sido relacionada al mecanismo de reacción para el craqueo de moléculas orgánicas pesadas. La mayor parte de estas moléculas están formadas por estructuras aromáticas denominadas hidrocarburos aromáticos polinucleares o HAP`s. Estos compuestos aromáticos complejos, promotores de coque, son difíciles de transformar, por lo que se requieren sistemas catalíticos específicos que permitan la conversión de los mismos en hidrocarburos saturados. Es por ello que se propone en el presente proyecto de grado, el estudio de la reactividad y mecanismo de reacción del hidrocrqueo de hidrocarburos aromáticos polinucleares, específicamente antraceno, usando un catalizador de cobalto-molibdeno soportado en zeolita-alúmina, en presencia de contaminantes azufrados y nitrogenados.

La alimentación de las unidades de hidrocrqueo puede ser muy variable, dependiendo de su diseño, puede ser: gasóleo atmosférico, gasóleo de vacío, aceite desasfaltado y gasóleos pesados de coquificación. La alimentación más

frecuente es gasóleos de vacío, razón por la cual en este trabajo se simula este tipo de corte como alimentación del proceso, siendo éste un corte de bajo valor comercial para convertirlo en productos de mayor valor agregado

1.2. Antecedentes

El hidrocrqueo es considerado un proceso muy importante en la refinación del petróleo. El desarrollo de la tecnología de hidrocrqueo se ha hecho necesario por la alta demanda de combustibles con menos contaminantes, que tengan un alto desempeño. Para producir estos combustibles se hace necesario el mejoramiento de los crudos pesados, siendo estos los más abundantes en la actualidad. En este caso la presencia de altos contenidos de Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares (HAP`s) en las dietas ha llevado a muchos investigadores a centrar su atención en la comprensión de las reacciones de los hidrocarburos que se producen durante el hidrocrqueo.

La mayoría de los estudios realizados sobre la hidrogenación y el hidrocrqueo de HAP`s, se han hecho con compuestos individuales o mezclas de ellos para representar así, lo mejor posible a los HAP`s.

A continuación se hace referencia a algunos de los trabajos previos, realizados por diferentes autores, en el área de hidrogenación e hidrocrqueo de HAP`s, que representan aspectos importantes para soportar la realización de este trabajo. Como parte de estos estudios previos, algunos investigadores han propuesto mecanismos de reacción de hidrogenación de diferentes HAP.

Frye (1962) y Frye y Weitkamp (1969), determinaron las constantes de equilibrio de las reacciones de hidrogenación de bifenil, indeno, naftaleno, fenantreno, antraceno, acenafteno, y fluoreno, en un rango de temperaturas de 300 °C a 460°C a presiones comprendidas entre 6 y 157 atm. Los resultados del antraceno y fenantreno se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Constantes de equilibrio para la hidrogenación de antraceno y fenantreno, según Frye (1962) y Frye y Weitkamp (1969).

Compuesto	Reacción	Constante de equilibrio
Antraceno	$C_{14}H_{10} + 2H_2 \longrightarrow C_{14}H_{14}$	$Log K = 5850/T - 11,76$
	$C_{14}H_{10} + 5H_2 \longrightarrow C_{14}H_{20}$	$Log K = 12874/T - 27,87$
Fenantreno	$C_{14}H_{10} + H_2 \longrightarrow C_{14}H_{12}$	$Log K = 2600/T - 6,11$
	$C_{14}H_{10} + 2H_2 \longrightarrow C_{14}H_{14}$	$Log K = 6565/T - 13,25$
	$C_{14}H_{10} + 4H_2 \longrightarrow C_{14}H_{18} (sym)$	$Log K = 13030/T - 26,38$
	$C_{14}H_{10} + 7H_2 \longrightarrow C_{14}H_{24}$	$Log K = 23190/T - 46,49$

Entre los estudios realizados por **Girgis y Gates (1994)**, se observó un aumento en la reactividad con el número de anillos condensados presentes en los hidrocarburos aromáticos polinucleares HAP's, estos autores utilizaron un catalizador sulfurado de Ni-Mo/alúmina, para hidrogenar una mezcla de: pireno, fenantreno fluoranteno, benzotiofeno, dibenzofurano y 5,6,7,8-tetrahidro-1-naftol, a 350 °C y 171 atm de presión. En la Figura 1, se muestra la vía de hidrogenación del pireno.

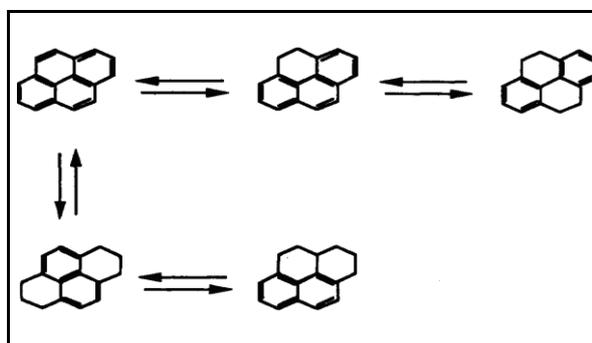


Figura 1. Vías de reacción de la hidrogenación del Pireno; según Girgis Gates (1994).

Korre y col. (1995), encontraron un comportamiento de reactividad de poliaromáticos similar al reportado por Girgis y Gates, cuando usaron un catalizador de Co-Mo/alúmina, a 192 atm de presión y 350 °C, y como moléculas modelos: o-xileno, tetralina, naftaleno, pireno, fenantreno, antraceno y criseno. Las vías de reacción de hidrogenación para el naftaleno y antraceno, propuesta por estos autores, se muestran en la Figura 2.

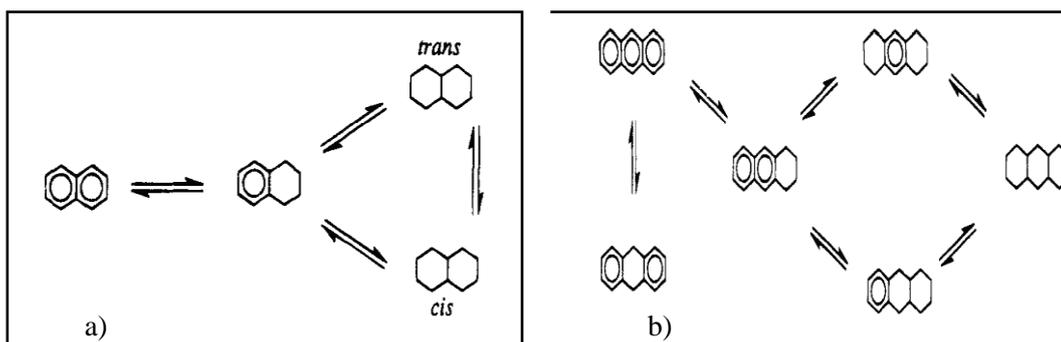


Figura 2. Vías de hidrogenación de a) Naftaleno, b) Antraceno, según Korre y col. (1995).

El estudio realizado por Korre y colaboradores demostró que el proceso de hidrogenación de bi-aromáticos y tri-aromáticos se lleva a cabo por una hidrogenación parcial y secuencial de los anillos aromáticos hasta culminar el proceso con la hidrogenación total de los anillos.

Para entender las reacciones implicadas en el hidrocrqueo de hidrocarburos aromáticos polinucleares y compuestos heterocíclicos, **Qader y Hill (1972)**, estudiaron el hidrocrqueo de naftaleno, antraceno y pireno utilizando óxidos y sulfuros de Co, Mo, Ni y W sobre sílice-alúmina. Los resultados demuestran que el mecanismo de Hidrocrqueo de los HAP's es independiente del tipo de metal, y sugieren como secuencia de la reacción de conversión de naftaleno lo siguiente:

Paso 1. Hidrogenación de naftaleno a tetralina.

Paso 2. Isomerización de tetralina a metil-indano.

Paso 3. Craqueo de metil-indano a indano y alquil-benceno.

Este mecanismo para el hidrocrqueo de HAP de dos anillos, ha sido corroborado por Yamada y col. (1977), Sato y col. (1999). En la Figura 3 se muestra los mecanismos de reacción propuestos por dichos autores para HAP's de dos anillos.

Los productos obtenidos por Qader y Hill para el hidrocrqueo de antraceno fueron: tetrahidro-antraceno, octahidro-antraceno, isómeros de hidroantraceno, naftaleno y benceno. De estos resultados se evidencia que el mecanismo de reacción comprende la hidrogenación, isomerización y craqueo. El hidrocrqueo

del pireno procede a través de un mecanismo similar de varios pasos. El pireno se transforma en una primera etapa a fenantreno a través de hidrogenación y craqueo, luego mediante el craqueo de la molécula se convierte a naftaleno que finalmente se transforma en un alquil-benceno.

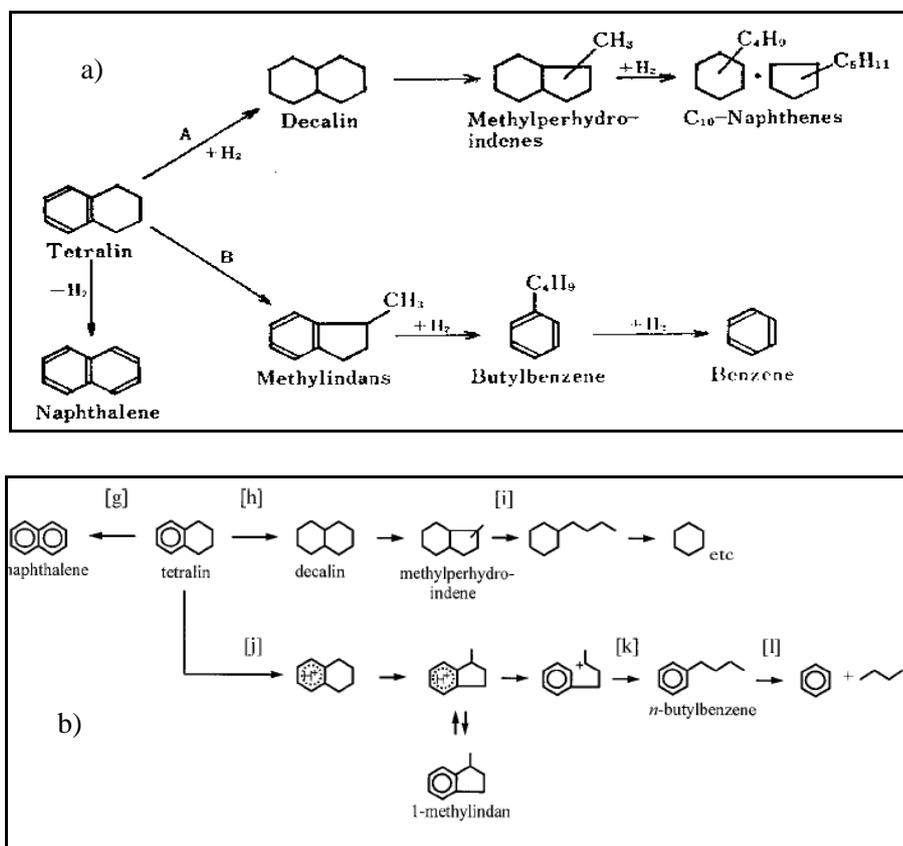


Figura 3. Esquema de reacción propuestos por a) Yamada y col. (1977), b) Sato y col. (1999).

Por otra parte, **Qader y colaboradores (1973)**, Evaluaron un catalizador con una combinación de H-mordenita sílice y alúmina, para el hidro craqueo de fenantreno, los resultados de este experimento fueron consistentes con los resultados anteriores de antraceno, el mecanismo propuesto por estos autores se muestra en la Figura 4.

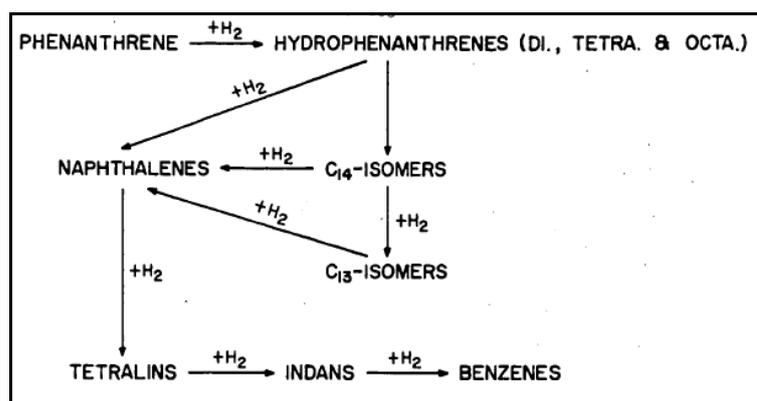


Figura 4. Vía de hidrocrackeo de fenantreno según Qader y col. (1973).

De acuerdo con este mecanismo, el fenantreno se hidrogena para formar di, tetra y octa fenantreno, y luego formar isómeros C_{13} y C_{14} . El hidrocrackeo de hidrogenofenantreno e isómeros produce naftaleno. En general, el camino de conversión del fenantreno, propuesto por Qader y col., con la secuencia de hidrogenación, isomerización y craqueo ha sido confirmado por otros autores utilizando diferentes sistemas catalíticos, entre los más importantes se pueden citar: Nakatsuji y col. (1978), Lemberon y Guisnet (1984), Korre & Klein (1997).

Nakatsuji y col. (1977), utilizaron catalizadores de sales fundidas para el hidrocrackeo de fenantreno. Este tipo de catalizador ha mostrado potencial para hidrocrackeo de HAP en estudios previos (Zielke y col., 1966). Además, de los productos obtenidos por Qader y otros, estos autores también encontraron octahidro-antraceno y 2-ciclohexil-1-fenil etano, en la mezcla de productos. La presencia de octahidro-antraceno se interpretó como evidencia de isomerización octahidro-fenantreno, mientras que el 2-ciclohexil-1-feniletano se produce a partir de la apertura del anillo.

Probablemente uno de los mecanismos de reacción más detallada de hidrocrackeo de HAP, es el propuesto por **Lemberon y Guisnet (1984)**, estos autores utilizaron un catalizador comercial de Ni-Mo sobre alúmina para el hidrocrackeo de fenantreno en un reactor discontinuo. Además, de los productos de hidrogenación de bi, tetra y octahidro - fenantreno, los principales productos

fueron C₁₄ de alquil-naftalenos y alquil bifenilos, metil- ciclopentano, isómeros de tetra-hidrofenantreno y octa-hidrofenantreno. En base a estos resultados, Lember-ton y Guisnet proponen los mecanismos de reacción de craqueo que se muestran en la Figura 6, para los productos parcialmente hidrogenados.

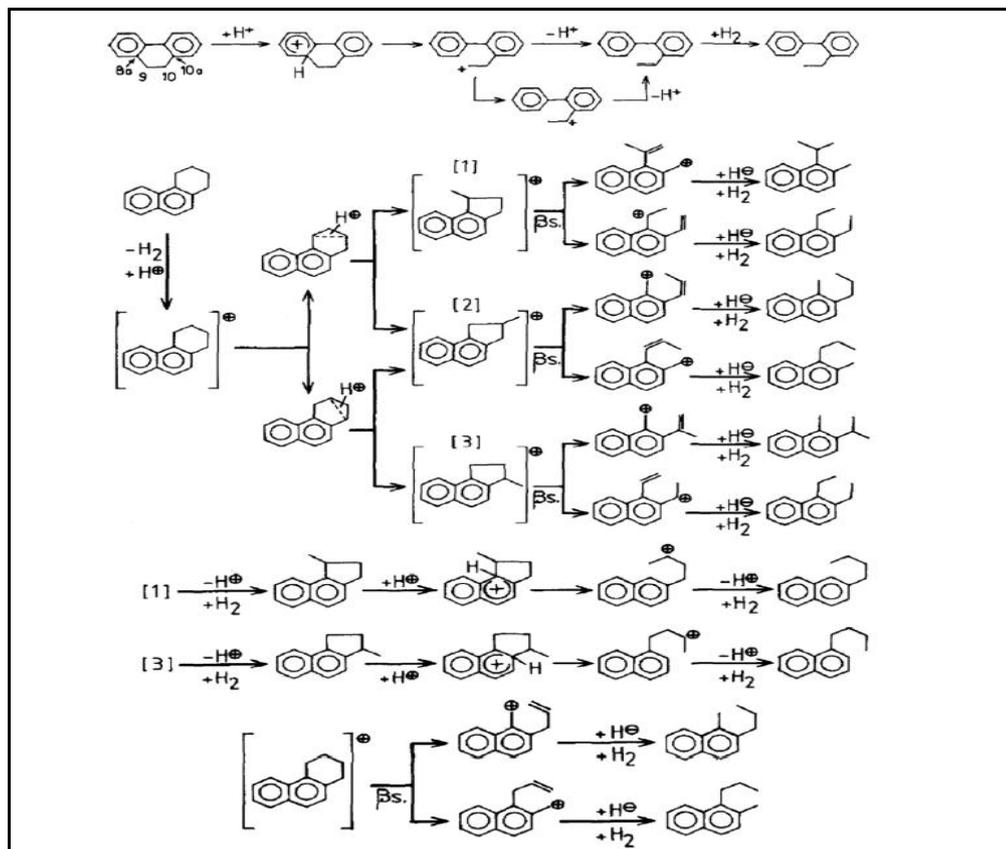


Figura 5. Mecanismo de hidrocrackeo de bi y tetra hidrofenantreno según Lember-ton y Guisnet (1984).

Más recientemente, **Castro J (2009)**, estudia el hidrocrackeo del fenantreno en dos sistemas: uno por lotes y un sistema de flujo continuo, usando catalizadores de Ni-Mo/Al₂O₃ y Co-Mo/zeolita, las condiciones experimentales en el sistema por lotes son 350 °C - 390 °C y presión de 10.14 MPa. Las pruebas en la planta de flujo continuo se realizaron a 270 °C -350 °C y 6.9 MPa de presión. En general, el camino de reacción desarrollado a partir de los resultados experimentales confirma que la red de reacción de HAP , es parecida a la propuesta por otros autores, solo con pequeñas diferencias, en la Figura 6, se muestra el mecanismo de reacción propuesto por este autor.

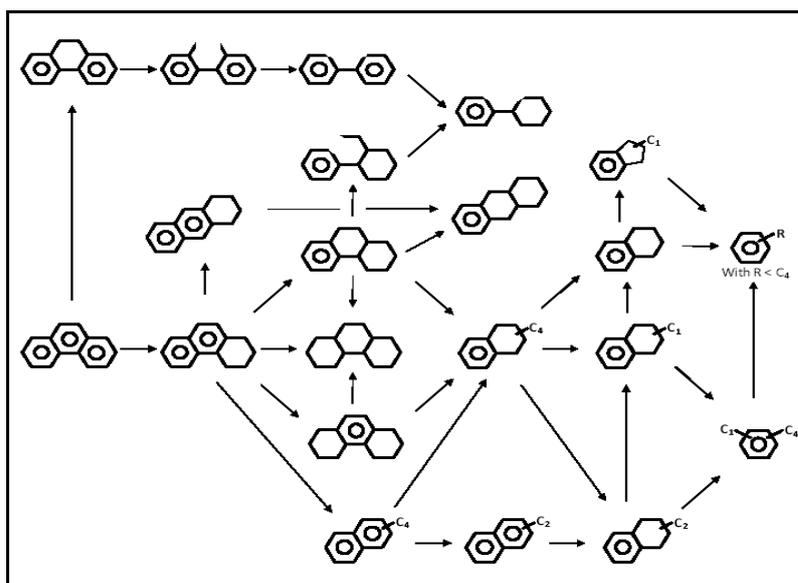


Figura 6. Red de reacción propuesta por Castro José (2009).

Entre las recomendaciones para futuros trabajos, propuestas por Castro (2009), se encuentra la evaluación del desempeño del catalizador zeolítico de hidrocrackeo de HAP's en presencia de contaminantes que normalmente se encuentran en las cargas que alimentan los reactores industriales durante la conversión del petróleo. Basado, en las recomendaciones realizadas por dicho autor, se propone realizar la continuación del estudio antes mencionado, tomando en cuenta la presencia de contaminantes sulfurados y nitrogenados en la carga.

Las reacciones de hidrogenación y de hidrocrackeo de los HAP's han sido estudiadas por varios investigadores, en las tablas de 2, 3 y 4 se muestra un resumen de la mayoría de estos estudios, basados en el uso de diferentes tipos de catalizadores soportados que operan a alta presión parcial de hidrogeno y a altas temperaturas.

Tabla 2. Estudios de hidrocrqueo de HAP de dos anillos.

ESTUDIO HAP	CONDICIONES EXPERIMENTALES	REFERENCIAS
NAFTALENO	Catalizador Ni-Mo/Al ₂ O ₃ ,SiO ₂ +Al ₂ O ₃ , (0,5 gr. Cat.) Reactor Batch 390-450 °C, 59 atm.	Miki & Sugimoto, 1995
	Catalizador Mo, Ni, Co, W/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (Mezcla de 2,5 gr. Cat.), Reactor Batch 450-500 °C, 34-85 atm.	Qader y col., 1972
	Catalizador Mo, Ni, Co/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (Mezcla de 2,5 gr. Cat.), Reactor Batch, 475 °C, 68 atm.	Qader y col., 1970
	Catalizador Ni-W/USY+Al ₂ O ₃ (<10 gr. Cat.), Microreactor de flujo, 340-430 °C, 105 atm.	Haynes y col. 1983
	Catalizador Ni-W/USY+Al ₂ O ₃ , (10gr. Cat.), Reactor Batch, 350 °C, 192 atm.	Korrea y col. 2004
	Catalizador Ni/ SiO ₂ +Al ₂ O ₃ , (6 cc. Cat.), Microreactor de flujo, 288-349 °C, 82 atm.	Sullivan., 1964
	Catalizador Ni/ SiO ₂ +Al ₂ O ₃ , (100 cc. Cat.), Microreactor de flujo, 370-412 °C, 68 atm.	Flinn y col., 1962
TETRALINA	Catalizador NiW/Zeolita USY, (0,3 gr. Cat.), Reactor Batch, 250-350 °C, 20-99 atm.	Sato y col. 1999
	Catalizador NiW/SiO ₂ + Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , (5 cc. Cat.), Reactor de flujo 325-375 °C, 100 atm.	Yamada y col. 1977
	Catalizador previamente estabilizado Ni-Mo/ Zeolita Y (1-2 cc. Cat.), Reactor de flujo 320-380 °C, 84 atm.	Cao y col., 2004

Tabla 3. Estudios de hidrocrqueo de HAP de tres anillos.

ESTUDIO HAP	CONDICIONES EXPERIMENTALES	REFERENCIAS
FLUORENO	Catalizador Ni/Zeolita Y (7 gr. Cat.), Microreactor de flujo, 388 °C, 15 atm., Decalina utilizado como donantes H ₂	Constant y col. 1986
	Catalizador Ni-W/Al ₂ O ₃ , Ni-Mo/Zeolita Y (0.3 gr. Cat.), Reactor Batch, 335-380 °C, 153 atm. Decalina utilizado como donante H ₂	Lapinas y col. 1991
	Catalizador Mo, Ni, Co, W/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (Mezcla de 2,5 gr. Cat.), Reactor Batch, 450-500 °C, 34-85 atm. (Frío)	Qader y col. 1972
ANTRACENO	Catalizador Mo, Ni, Co/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (Mezcla de 2,5 gr. Cat.), Reactor Batch, 475 °C, 68 atm. (Frío)	Qader y col. 1970
	Catalizador Ni/SiO ₂ +Al ₂ O ₃ (6 cc. Cat.), Microreactor de flujo, 288-349 °C, 82 atm.	Sullivan y col. 1964
	Catalizador ZnCl ₂ , CuCl ₂ , NiCl ₂ Mezclado (< 20 gr. Cat.), Reactor Batch, 400 °C, 97 atm., (Frío).	Nakatsuji y col. 1978
	Catalizador ZnCl ₂ , CuCl ₂ , ZnCl ₂ , NiCl ₂ y mezclados (<20 gr. Cat.) Reactor batch, 400 °C, 97 atm., (Frío).	Nakatsuji y col. 1978
	Catalizador Ni, Pb, Ni-Pb/Zeolita Y, (0,1-0,5 gr. Cat.), Reactor batch, 325-350 °C, 29-68 atm., (Frío).	Wada y col. 1996
	Catalizador Ni/Al ₂ O ₃ , Y, Modernita, ZSM-5 Zeolita, (0,5 gr. Cat.), Reactor Bacth, 350 °C, 68 atm., (Frío).	Matsui y col. 1996
	Catalizador Ni-Mo/Al ₂ O ₃ , La/ZeoliteY, Reactor de flujo, 350 °C, 22,6 atm., Usando Tetralina como dador de H ₂ .	Kikuchi y col. 1994
	Catalizador usando sales fundidas, Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Ni/Al ₂ O ₃ , La Zeolite Y, Reactor Batch, 350 °C, 10 atm., (Frío), Usando tetralina como dador de H ₂	Kikuchi y col. 1994
FENANTRENO	Catalizador Ni-Mo/Al ₂ O ₃ , SiO ₂ +Al ₂ O ₃ , (2 gr. Cat.), Microreactor de flujo, 400 °C, 68 atm.	Badilla-Olbahum y col. 1979
	Catalizador Ni/SiO ₂ + Al ₂ O ₃ , (6 cc. Cat.), Microreactor de flujo, 288-349 °C, 82 atm.	Sullivan y col. 1964
	Catalizador W con H-Modernita y SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , (10 gr. Mezcla de cat.), Reactor Batch, 400-500 °C, 204-238 atm.	Qader y col. 1973
	Catalizador Ni, Fe, La/H-Zeolite Y, Ni-Mo y Co-Mo/Al ₂ O ₃ , (2 gr. Cat.), Reactor Batch, 400 °C, 69 atm., (Frío).	Ueda y col. 1990
	Catalizador Ni-Mo/Al ₂ O ₃ , (<2,5 gr. Cat.), Reactor Batch, 430 °C, 98 atm.	Lemberton & Guisnet. 1984
	Catalizador Ni-W/USY + Al ₂ O ₃ , (<10 gr. Cat.) Microreactor de Flujo, 340-430 °C, 105 atm.	Haynes y col. 1983
	Catalizador Ni-W/USY + Al ₂ O ₃ , (10 gr. Cat.), Reactor Batch, 350 °C, 192 atm.	Korre y col. 1997
	Catalizador Ni-Mo/ Al ₂ O ₃ (0.15 gr. Cat.) Reactor Batch, 350-390°C, 10.14 Mpa y Co-Mo/zeolita (3.98 gr. Cat) Reactor de flujo continuo 270-350°C, 6.9 Mpa.	Castro J. 2009

Tabla 4. Estudios de hidrocrackeo de HAP de cuatro anillos.

ESTUDIO HAP	CONDICIONES EXPERIMENTALES	REFERENCIAS
	Catalizador Ni/Zeolita HY, (0,3 gr. Cat.), Reactor Batch, 386 °C, 49 atm. (Frío)	Isoda y col. 1999
	Catalizador Ni-Mo/Al ₂ O ₃ , Ni-Mo/SiO ₂ + Al ₂ O ₃ , ZnCl ₂ , SnCl ₂ , AlBr ₂ y mezclados (<50 gr. Cat.), Reactor Batch, 427 °C, 268 atm. (Caliente)	Zielke y col. 1966
PIRENO	Catalizador Ni/SiO ₂ + Al ₂ O ₃ , (6 cc. Cat.), Microreactor de flujo, 288-349 °C, 82 atm.	Sullivan y col. 1964
	Catalizador ZnCl ₂ , CuCl ₂ , ZnI ₂ , NiCl ₂ , KI y Mezclados, (<20 gr. Cat.), Reactor Batch, 400 °C, 97 atm. (Frío).	Nakatsuji y col. 1978
	Catalizador Ni-W/USY + Al ₂ O ₃ , (<10 gr. Cat.), Microreactor de flujo, 340-430 °C, 105 atm.	Haynes y col. 1983
	Catalizador Ni/Al ₂ O ₃ , Y, Mordenita, (0,5 gr. Cat.), Reactor Bacth, 350 °C, 68 atm. (Frío).	Matsui y col. 1996
	Catalizador Ni, Pb, Ni-Pb/Zeolita Y, (0,1-0,5 gr. Cat.), Reactor Bacth, 325-350 °C, 29-68 atm. (Frío)	Wada y col. 1996
	Catalizador Mo, Ni, Co, W/Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , (2,5 gr. Cat. Mezclado), Reactor Bacth, 450-500 °C, 34-85 atm (Frío).	Qader y col. 1972
FLUORANTENO	Catalizador ZnCl ₂ , CuCl ₂ , ZnI ₂ , NiCl ₂ , KI y Mezclados, (<20 gr. Cat.), Reactor Bacth, 400 °C, 97 atm. (Frío)	Nakatsuji y col. 1978
	Catalizador Ni-W/Al ₂ O ₃ y Ni-Mo/Zeolita Y, (0,3 gr. Cat.), Reactor Bacth y Microbombas, 310-380 °C, 153 atm. (Frío)	Lapinas y col. 1987

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Determinar la reactividad y el mecanismo general de reacción del hidrocraqueo de antraceno usando un catalizador sulfurado de cobalto-molibdeno soportado sobre zeolita-alúmina, en presencia de contaminantes de compuestos sulfurados y nitrogenados.

1.3.2. Objetivos Específico

- Determinar la reactividad de antraceno en un catalizador sulfurado de Co-Mo soportado sobre zeolita-alúmina sin presencia de contaminantes en la carga, a las condiciones típicas de hidrocraqueo.
- Determinar la reactividad del antraceno a diferentes condiciones de operación utilizando un reactor de flujo continuo y un catalizador sulfurado de Co-Mo soportado sobre zeolita-alúmina con presencia de contaminantes sulfurados y nitrogenados en la carga.
- Proponer una red de reacciones para explicar la distribución de los productos obtenidos.
- Determinar los parámetros cinéticos de las principales reacciones.

CAPITULO II. MARCO TEORICO

En el presente capítulo se presenta la definición de los conceptos básicos de los HAP's, propiedades, reactividad y métodos analíticos para su identificación. Se hablará sobre el hidro craqueo de petróleo, alimentaciones típicas empleadas en el proceso, catalizadores, variables de operación y cinética del mismo.

2.1. Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares (HAP's)

La composición del petróleo, depende del tipo de formación geológica y la ubicación de los yacimientos. Dado que las características de los crudos de diferentes lugares son únicas, es necesario un profundo conocimiento de la composición química del petróleo, para diseñar y optimizar el proceso de su refinación. La cantidad relativa de los diferentes tipos de hidrocarburos presentes en el crudo se puede determinar utilizando las técnicas comunes de análisis. De esta manera es posible clasificar el petróleo como parafínico, nafténico o aromático en función del porcentaje volumétrico o másico de cualquiera de estos componentes.

Generalmente los compuestos parafínicos están concentrados en las fracciones más ligeras del petróleo, mientras que las fracciones pesadas son casi totalmente formadas por compuestos aromáticos, las estructuras de múltiples anillos aromáticos están ampliamente presentes en los crudos pesados. Estas estructuras contienen varios anillos aromáticos "fusionados", generalmente constan de tres o más anillos de benceno unidos que sólo contienen carbono e hidrógeno, por esta razón se les conoce como compuestos aromáticos policíclicos, hidrocarburos policíclicos, compuestos aromáticos policíclicos (CAP) o hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP's). En la Figura 7, se muestra la estructura de la molécula de naftaleno, antraceno y fenantreno.

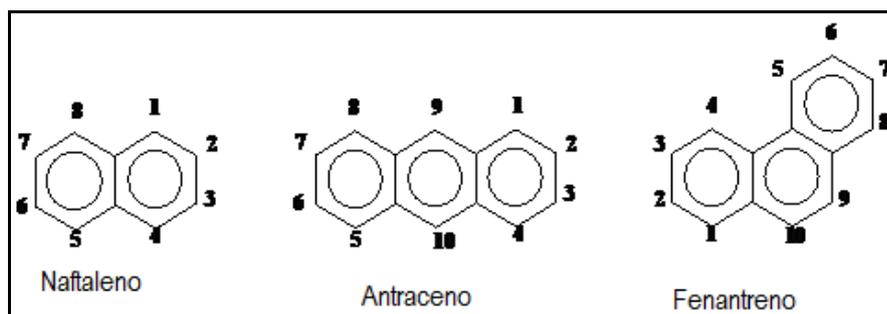


Figura 7. Fórmulas estructurales hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP's).

Las diferencias en la configuración y el tipo de anillo presente en los HAP's, le otorgan propiedades químicas y físicas únicas, las cuales se describe a continuación.

2.2. Propiedades

Las propiedades de los HAP's están estrechamente relacionadas con la presencia de dobles enlaces conjugados y electrones π deslocalizados. En la figura 8 se representan los enlaces dobles con dos líneas paralelas, lo que significa que están presentes un enlace σ y un enlace π , entre dos átomos de carbono. Estos tipos de enlaces son más cortos y reactivos, y la presencia de electrones π conjugados en la misma molécula producen la migración de electrones a través de la estructura, éste fenómeno se llama resonancia. Esta resonancia en los hidrocarburos cíclicos produce la estabilización de la molécula y una baja reactividad. Así, con la excepción de algunas moléculas parcialmente hidrogenadas, los PAH's son sólidos en condiciones ambientales y su punto de ebullición es considerablemente más alto que las parafinas con el mismo número de carbonos.

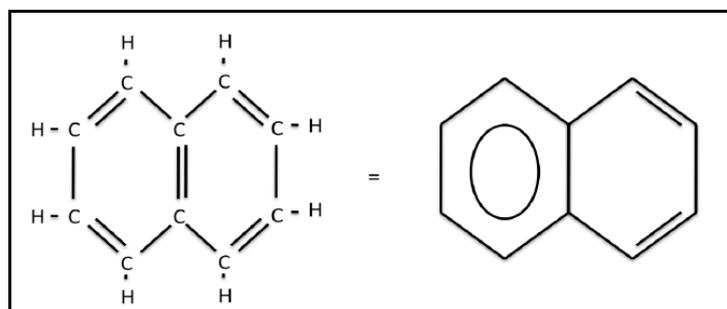


Figura 8. Representación esquemática del naftaleno.

Además, los HAP's pueden ser formados en pequeñas cantidades durante la combustión incompleta de materia orgánica (Lee y col, 1981), y puesto que permanecen en la fase gaseosa contribuyen a la contaminación atmosférica. Los HAP's han recibido una atención especial ya que algunos de ellos han sido identificados como potentes carcinógenos humanos (Luch, 2005).

2.3. Reactividad

A pesar de que las moléculas de los compuestos aromáticos simples, como el benceno son casi inertes, los HAP's muestran diferente reactividad en función de su estructura molecular. Para explicar esta diferencia en la reactividad, se introduce el concepto de sexteto aromáticos (Clar 1994), que se define como cualquier anillo de hidrocarburo con seis electrones π deslocalizados, de acuerdo con esto los HAP's tienen un número limitado de sextetos aromáticos ya que los electrones π deben ser compartidos por varios anillos. Esto se representa en la figura 9, donde se observa la estructura del antraceno y el fenantreno. En el caso del antraceno se comparte un sexteto entre los tres anillos, lo que causa la pérdida del carácter benzóide y produce un aumento en la reactividad. Por otra parte, el fenantreno debido a la forma angular de la molécula, ésta tiene dos sextetos, que resulta en una molécula más estable, sin embargo el doble enlace en la posición 9,10 en el fenantreno es similar a una olefina, por lo que ésta sección de la molécula es susceptible a los ataques de otros reactivos.

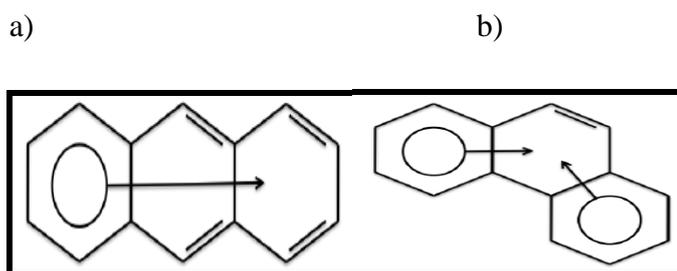


Figura 9. Sextetos Aromáticos a) Antraceno y b) Fenantreno (Clar, 1964).

Para los otros HAP's, se puede aplicar la misma regla, por lo que la reactividad dependerá del número de anillos bencénicos que tenga la molécula.

2.4. Métodos Analíticos

La preocupación por la presencia de HAP`s potencialmente cancerígenos en la atmósfera como resultado de la combustión de hidrocarburos ha conducido a una amplia investigación en los métodos de análisis para su identificación (Lee y col., 1981).

Los métodos analíticos para la identificación de HAP`s, dependen de la complejidad de las moléculas y la cantidad relativa presente. Si solo están presente en la muestra una pequeña cantidad de HAP`s en alta concentración relativa, se emplea adsorción en una columna clásica (sílice o alúmina), o cromatografía de gases combinada con espectrometría de masa. Para HAP`s mas pesados y polares (heteroátomos), se recomienda la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) debido a su velocidad y eficiencia. En el caso de mezclas complejas, se recomiendan otros métodos de identificación como la resonancia magnética nuclear (RMN) y espectroscopia de infrarrojo (IR) (Lee. y col., 1981).

2.5. Hidrocraqueo de Petróleo

El petróleo y sus derivados, contienen una distribución de hidrocarburos con diferentes pesos moleculares y diferente relación hidrógeno-carbono. El valor económico de los derivados del petróleo está muy relacionado con estas dos propiedades y la mayoría de los procesos convencionales de refinación están destinados a separar el petróleo en fracciones con compuestos de diferentes tamaños.

Para hacer más fácil y rentable el proceso de refinación de petróleo y adecuar la producción a la demanda, es necesario transformar los productos, utilizando técnicas de conversión. La práctica común es aplicar estos procesos a la fracción más pesada de petróleo, separados después de la destilación, y no directamente al petróleo extraído. Estos procesos se conocen comúnmente como "procesos de conversión". Estos pueden dividirse en procesos catalíticos o térmicos, en función de la fuerza motriz que promueve las reacciones. El craqueo catalítico

fluidizado (FCC), delayed cocking y el hidrocraqueo son los procesos de conversión más utilizados.

Los procesos de hidrocraqueo se han desarrollado intensamente durante los últimos años, principalmente porque es la única tecnología que craquea y produce una mínima cantidad de subproductos, ya que, permite la eliminación de contaminantes, tales como azufre, nitrógeno y metales. Sin embargo, la necesidad de trabajar con cargas más pesadas y obtener productos de mayor calidad, combinado con los costos más elevados de hidrógeno, ha hecho que el desarrollo y funcionamiento del hidrocraqueo sea un verdadero desafío. Con el fin de superar esta situación se hace necesario una profunda comprensión de las reacciones, catalizador y el proceso de hidrocraqueo.

Varios autores han examinado el desarrollo de hidrocraqueo durante los últimos 20 años (Mohanty, 1990; Scherzer y Gruia, 1996; Parkash, 2003; Valavarasu y col, 2003; Zhang y col. 2007; Rana, 2007). En esta sección se presenta un resumen de las principales características del hidrocraqueo del petróleo.

El catalizador empleado en hidrocraqueo es uno bifuncional. El cual está compuesto por una parte metálica, la cual promueve la hidrogenación, y una parte ácida, que promueve el craqueo. La hidrogenación remueve o elimina impurezas en la alimentación tales como azufre, nitrógeno y metales. El craqueo romperá hidrocarburos, y resultando productos insaturados más estables como consecuencia de la hidrogenación.

2.5.1. Proceso de Hidrocraqueo.

Durante la refinación del petróleo, las unidades de hidrocraqueo suelen procesar la fracción más pesada del petróleo después de su separación en la unidad de destilación. Esta carga se llama residuo, ya que es un subproducto de bajo valor comercial y que no es utilizable sin tratamiento adicional. El tratamiento de residuos o hidroconversión se puede realizar mediante el uso de diferentes tecnologías comerciales. El hidrocraqueo es un proceso de hidrogenación catalítica en el que materias primas de alto peso molecular son hidrogenadas y

convertidas a productos con bajo peso molecular. La configuración de todas las tecnologías de hidrocrqueo es básicamente la mismo: sección de alimentación petróleo-hidrógeno, sección de reacción y separación y destilación de productos.

2.5.2. *Alimentación y Productos.*

Los gasóleos de vacío (VGO) son la principal alimentación del hidrocrqueador, sin embargo, una variedad de alimentaciones puede ser usada, (ver Tabla 5). El tipo de materia prima tiene una influencia importante en los productos finales.

Tabla 5. Materia prima y productos del Hidrocrqueo

Materia Prima	Productos
Kerosén	Nafta
Corriente de diesel	Nafta y / o jet Fuel
Gasóleos Atmosféricos	Nafta, Jet Fuel y/o Diesel
Gasóleos de Vacío	Nafta, Jet Fuel, Dese y Lubricante.
LCO FCC	Nafta
HCO FCC	Nafta y/o destilados
LCO Coque	Nafta y/o destilados
HCO coque	Nafta y/o destilados
Petróleo Desasfaltado	Materia prima para planta de olefinas

2.5.3. *Reacciones de Hidrocrqueo*

Los tipos de reacciones que ocurren durante el hidrocrqueo dependen del tipo de hidrocarburos y el catalizador en cuestión.

Aunque hay cientos de reacciones químicas que ocurren simultáneamente en el hidrocrqueo, en general el mecanismo de hidrocrqueo es la hidrogenación y craqueo catalítico. El craqueo catalítico es la ruptura de un enlace individual

carbono-carbono, y la hidrogenación es la adición de hidrógeno a un doble enlace carbono-carbono. Un ejemplo de la ruptura de un enlace carbono – carbono, seguida de hidrogenación se muestra en la Figura 10.

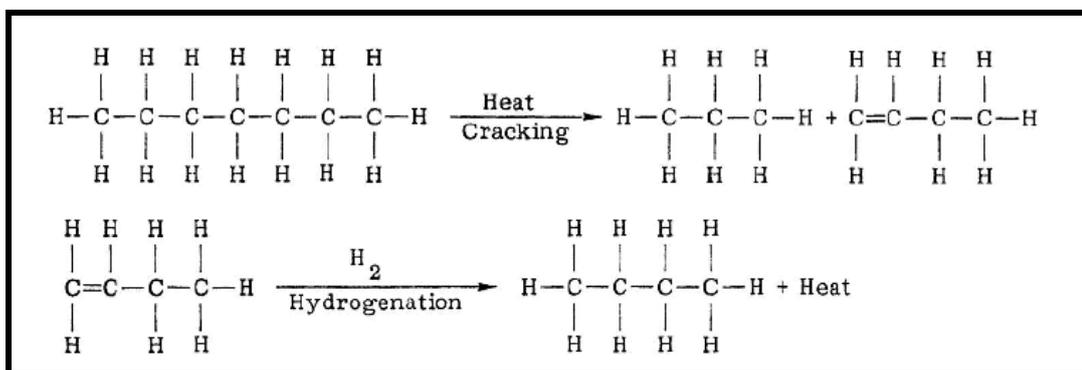


Figura 10. Craqueo e hidrogenación de hidrocarburo.

Esto demuestra que el craqueo y la hidrogenación son complementarios, el craqueo proporciona la hidrogenación de olefinas, mientras que la hidrogenación a su vez proporciona calor para el craqueo. La reacción de craqueo es endotérmica y la reacción de hidrogenación es exotérmica. La reacción global proporciona un exceso de calor debido a la cantidad de calor liberada por las reacciones exotérmicas de hidrogenación, el cual es consumido por las reacciones endotérmicas de craqueo. Este exceso de calor hace que la temperatura del reactor se incremente, acelerando así la velocidad de reacción. Las reacciones que tienen lugar en el proceso de hidrocraqueo son las siguientes:

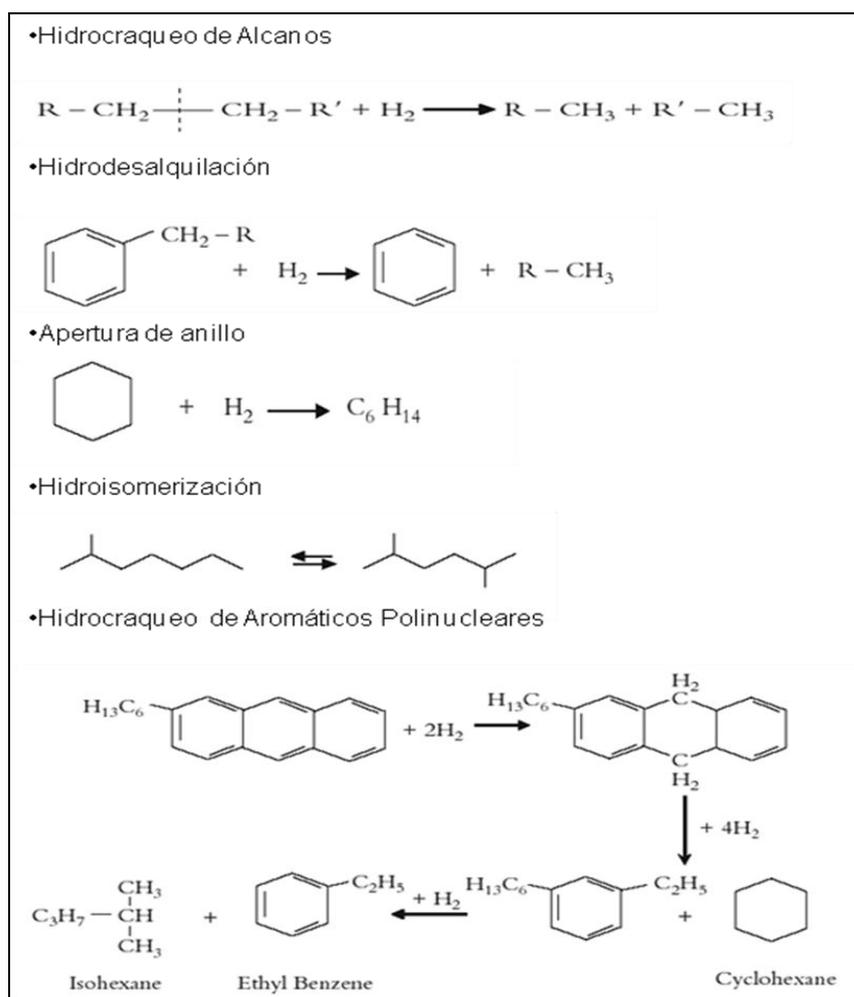


Figura 11. Reacciones de Hidrocraqueo (Hernández, 2004).

2.5.4. Catalizadores de Hidrocraqueo

Los catalizadores de hidrocraqueo tienen dos funciones, una función de craqueo y una función de hidrogenación-deshidrogenación, ver Figura 12. La función de craqueo es proporcionada por un soporte ácido, mientras que la función de hidrogenación - deshidrogenación es proporcionada por los metales activos. Los soportes ácidos pueden ser: a) óxidos amorfos (por ejemplo silica – alúmina), b) una zeolita cristalina (en su mayoría zeolita Y modificada, ver Figura 13), c) Una mezcla de zeolitas cristalinas y óxidos amorfos. Las reacciones de craqueo y las de isomerización tiene lugar en el soporte ácido (Secherzer y Gruia, 1996). La función de hidrogenación deshidrogenación es

proporcionada por el metal, que pueden ser metales nobles (paladio, platino) o metales no nobles tales como los del grupo VI.A (molibdeno, tungsteno) y grupo VIII.A (cobalto, níquel).

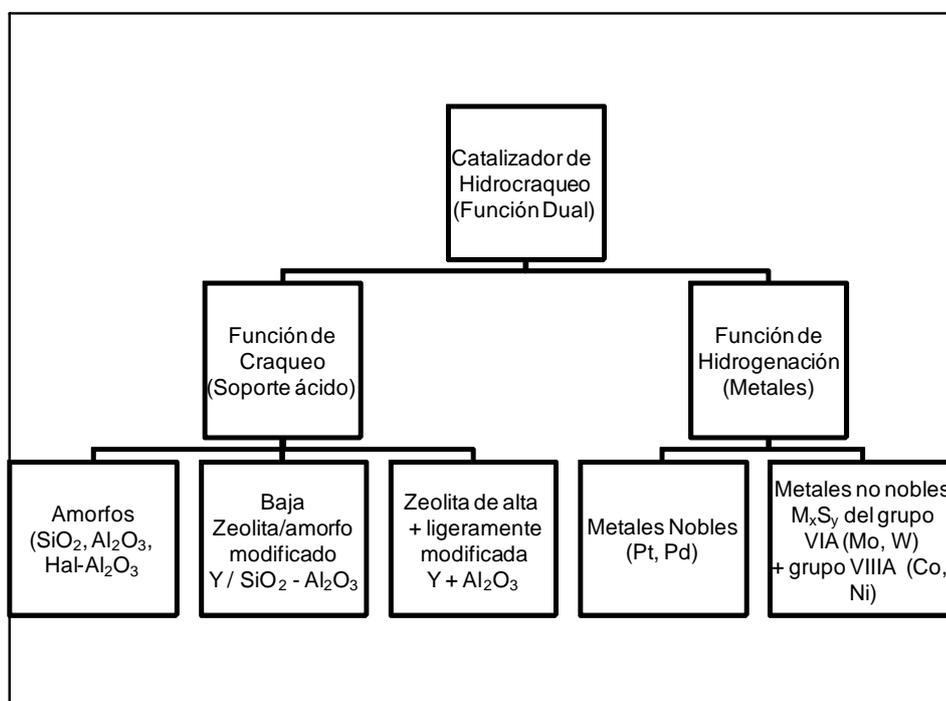


Figura 12. Clasificación de los catalizadores de hidrocrackeo (Secherzer and Gruia, 1996)

Estos metales catalizan la hidrogenación de materias primas, haciendo más activo el craqueo y la eliminación de heteroátomos, reduciendo así la formación de coque. También inician el craqueo por la formación de una olefina, intermediario reactivo a través de deshidrogenación. La relación de la función del catalizador de craqueo y la función de hidrogenación pueden ser ajustadas para optimizar actividad y selectividad del catalizador.

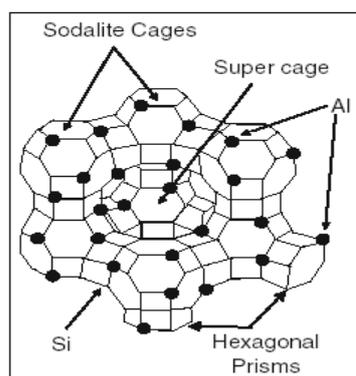


Figura 13. Estructura de un catalizador de zeolita tipo Y.

La fuerza relativa de los diferentes componentes de la hidrogenación y craqueo (ácido) en los catalizadores de Hidrocraqueo se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Resistencia de hidrogenación y craqueo de un catalizador bifuncional.

Función de Hidrogenación	Co/Mo	Ni/Mo	Ni/W	Pt(Pd)
	X	XX	XXX	XXXX
Función de Craqueo	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -Hal	SiO ₃ - Al ₂ O ₃	Zeolita
	X	XX	XXX	XXXX

X: representa el orden de resistencia

La desactivación del catalizador de hidrocraqueo se produce principalmente por tres mecanismos diferentes: envenenamiento, coque y sinterización. La tasa de desactivación se ve afectada en todos los casos por las características de los lechos y por las variables de operación. Comentarios de este tema se han publicado recientemente por Furimsky y col. (1999) y Furimsky (2007).

La formación de coque en el catalizador de hidrocraqueo se ve afectada por diversas variables. Se ha observado que se incrementa por la presencia de asfáltenos y HAP's. La alta acidez y temperaturas promueven reacciones secundarias que producen coque. Una de las variables más importantes en la prevención de formación de coque es la presión parcial del hidrógeno.

2.5.5. *Variables de Operación en Hidrocraqueo*

Las variables de operación son los parámetros sobre los que se puede actuar para modificar la severidad de la reacción y optimizar los rendimientos. La severidad mide el grado de conversión a productos más ligeros. Bajo operación normal, el rendimiento global del proceso de hidrocraqueo se determina por una selección adecuada de: la temperatura del reactor, la velocidad espacial y la presión parcial del hidrógeno.

A continuación se explica el impacto que cada una de ellas tiene sobre el proceso:

- *Temperatura*

El efecto de la temperatura en las reacciones de hidrocraqueo depende de la dinámica de fluidos y las condiciones de transferencia de masa dentro del reactor. Una buena distribución del flujo gas y líquido se requiere para el control óptimo de temperatura, mientras que la presencia de limitaciones en la transferencia de masa podría afectar negativamente a la transferencia de calor y así la reactividad. Si no se depende de estos efectos, la ecuación de Arrhenius se puede utilizar para modelar la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura.

Dado que la mayoría de los hidrocarburos siguen mecanismos similares de reacción, por lo general se observa que el aumento de las temperaturas causará un aumento en la conversión total. Conversiones altas no siempre son deseables, ya que podría causar una reducción en los productos líquidos a favor de corrientes gaseosas. El equilibrio entre los productos líquidos y gaseosos afecta seriamente la economía del proceso.

El calor para el control de la temperatura en el reactor de hidrocraqueo se suministra normalmente por un calentador de alimentación. Este es comúnmente un horno de llama directa, donde la temperatura de la carga se incrementa a 400-450 °C. Las temperaturas más bajas se utilizan en hidrocraqueo suave, donde el objetivo principal es la eliminación de contaminantes y no la conversión de hidrocarburos.

- *Presión Parcial de Hidrógeno (PPH₂)*

La presencia de hidrógeno en exceso en el proceso de hidrocrqueo es esencial porque: promueve la hidrogenación de los componentes insaturados de la alimentación, satura los intermediarios que se forman por las reacciones de desulfuración, hidrodeshnitrogenación, craqueo y previene la formación de coque. Otras reacciones, tales como craqueo e isomerización, se ven menos afectadas por la presión parcial de hidrógeno, pero en general la tasa de estas reacciones disminuye cuando la presión aumenta.

El control de la presión parcial de hidrógeno dentro del reactor es difícil porque es imposible de medir directamente. El contenido de hidrógeno en el reactor suele estimarse a partir de la presión total del reactor y la concentración de hidrógeno en la fase de vapor. La concentración relativa de hidrógeno puede obtenerse a partir de la relación hidrógeno líquido y la volatilidad de alimentación líquida en las condiciones de funcionamiento.

- *Relación H₂/Carga (v/v)*

La relación gas tratante/carga está definida como la relación entre flujo volumétrico de hidrogeno y flujo volumétrico de hidrocarburo que se alimenta a la unidad. Está fijada por requerimientos de:

- Consumo de hidrógeno
- Presión Parcial de H₂ mínima
- Sujeta a la disponibilidad de H₂ fresco y a la capacidad del compresor de gas de reciclo.

Un mayor valor de esta relación representa una mayor disponibilidad de H₂ a través del reactor, lo que favorece la cinética de las reacciones de HDT.

Por el contrario una menor relación de H₂/ Carga, promueve una mayor formación de coque y la desactivación del catalizador.

- *Velocidad Espacial*

El tiempo que las moléculas de reactivo puede estar en contacto con la superficie del catalizador, obviamente, afecta la velocidad de reacción. Durante las operaciones continuas el tiempo de contacto se mide con la velocidad espacial que se define como la relación del flujo volumétrico (o másico) de hidrocarburo dividido entre el volumen total (o masa) de catalizador.

La velocidad espacial afecta tanto la cinética de reacción como la transferencia de masa, por lo que tiene un alto impacto en la conversión de hidrocrqueo y la selectividad de sus productos. Si las limitaciones de transferencia de masa son insignificantes, altas velocidades espaciales puede provocar una disminución en la conversión. Velocidades espaciales bajas aumentan la conversión, pero los tiempos de contacto muy largo pueden causar reacciones secundarias indeseables como la formación de gas y el coque.

Si existen limitaciones de transferencia de masa, el efecto puede ser lo contrario. La alta velocidad espacial podría causar una reducción en la longitud de la película de líquido sobre el catalizador de aumentando la transferencia de masa y por tanto, la reactividad. La selección de la velocidad espacial adecuada se relaciona también con la temperatura y la presión, porque el grado de vaporización en el reactor afecta el fenómeno de transferencia de masa. La velocidad espacial utilizada en las unidades industriales de hidrocrqueo suele estar entre $0,5-1 \text{ h}^{-1}$.

2.5.6. Cinética de Hidrocrqueo

El hidrocrqueo de corrientes de petróleo implica varias reacciones, en general es necesaria una tasa promedio que tome en cuenta cada una de esas reacciones (hidrogenación, craqueo, isomerización, HDS, HDN, etc.). En el diseño y modelado de procesos catalíticos, son importantes las relaciones cinéticas, ya que permiten predecir la velocidad de las reacciones en función de las condiciones de funcionamiento y características de los lechos.

Por esta razón, los aspectos cinéticos del hidro craqueo de petróleo han sido estudiados por varios autores. Comentarios recientes en esta área fueron publicadas por Ancheyta (2005) y Furimsky (2007).

Las velocidades relativas de reacción dependen de la facilidad de absorción de los reactantes sobre el catalizador. El método más sencillo para modelar la cinética de las reacciones de hidro craqueo del petróleo, es considerar varios cortes con diferentes temperaturas de ebullición como los reactivos y productos.

La ecuación de velocidad de reacción general para una cinética de orden n es:

$$Velocidad = K_o * e^{\left(\frac{E_a}{R*T}\right)} * C.comp^n \quad (1)$$

Si el orden de reacción n es igual a 1 y se utiliza un modelo de reactor flujo pistón, la conversión de esta reacción se puede calcular como:

$$Conversión = 1 - e^{\left(\frac{K}{LHSV}\right)} \quad (2)$$

Donde: LHSV es la velocidad espacial y K viene expresada como:

$$K = K_o * e^{\left(\frac{E_a}{R*T}\right)} \quad (3)$$

En esta última ecuación, ko es la constante de velocidad, Ea es la energía de activación, R es la constante de los gases y T es la temperatura (Scherzer y Gruia, 1996).

CAPITULO III. MARCO METODOLOGICO

A fin de cumplir con los objetivos propuestos para este Trabajo Especial de Grado, se describe a continuación la metodología que será utilizada para alcanzar cada una de las metas planteadas.

3.1. Materiales utilizados.

Los materiales y reactivos de mayor importancia utilizados en las experiencias de hidrocrackeo de antraceno son:

- (a) Compuesto modelo: Antraceno
- (b) Solvente: Tolueno
- (c) Agente Sulfurante: Dimetilo-disulfuro (DMDS)
- (d) Contaminantes: Quinolina y Ciclohexilamina.
- (e) Catalizador de Co-Mo soportado sobre zeolita-alúmina.
- (f) Gases de alta presión: Hidrógeno y Nitrógeno.
- (g) Otros gases (baja presión): Hidrógeno, Helio y Aire (gases para cromatógrafo)

En la Tabla 7 se muestran algunas propiedades de los compuestos utilizados.

Tabla 7. Propiedades de los compuestos utilizados en los experimentos.

Propiedades Físicas	Antraceno	Tolueno	Dimetil Disulfuro	Quinolina	Ciclohexilamina
Formula molecular	C ₁₄ H ₁₀	C ₇ H ₈	C ₂ H ₆ S ₂	C ₉ H ₇ N	C ₆ H ₁₃ N
% Pureza (% peso)	97	99.7	98	98	99
Peso molecular (g/gmol)	178.23	92.14	94.2	129.16	99.18
Densidad (g/ml)	1.063	0.865	1.062	1.093	0.867
Punto ebullición (°C)	340	111	110	238	134.5
Punto de fusión (°C)	216.5	-95	-85	-15	-17.7

El catalizador empleado para promover el hidrocrackeo de antraceno fue un catalizador bifuncional con un soporte ácido, (Co-Mo/Zeolita + alúmina). Este

catalizador es suministrado por PDVSA Intevep, y es recibido en forma oxidada de modo que se hace necesaria su activación antes de ser usado. En la Tabla 8, se pueden observar algunas características del catalizador.

Tabla 8. Características del catalizador.

Característica	Valor
Área superficial	314 m ² /g.
Contenido Metálico	
Co	1-3 %
Mo	5 - 10 %
Co/Co+Mo	0,2 - 0,30 %

3.2. Equipos

Los equipos utilizados para realizar los experimentos de hidrocrackeo consisten en una unidad de reacción, planta banco de hidrotratamiento (ver Figura 14) y los instrumentos para el análisis de los productos, a continuación se muestra la descripción detallada de cada uno.

3.2.1. Planta banco de hidrotratamiento: es la unidad donde se lleva a cabo el trabajo experimental, el diagrama de flujo de la planta se muestra en la Figura 14, la misma se divide en cuatro secciones: sección de alimentación líquida, sección de alimentación del gas, sección de reacción y sección de separación. La planta se halla dentro de una campana de extracción con tomas de corriente de 110 voltios y con líneas de suministro de agua y aire de servicio.

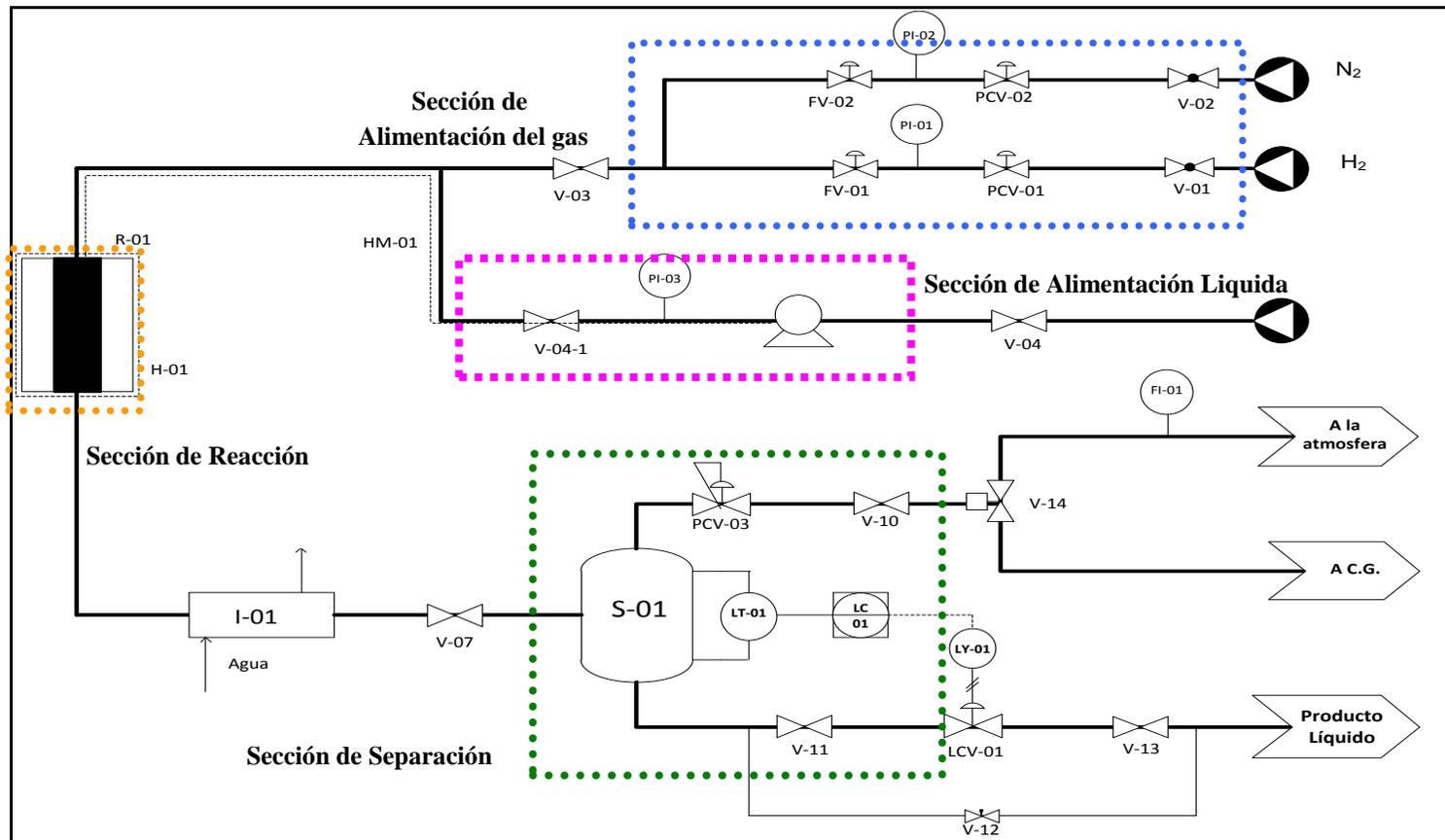


Figura 14. Diagrama de flujo de sistema de reacción

- *Sección de Alimentación Líquida:* Para la alimentación de la carga líquida al sistema se utiliza una bomba de tipo “jeringa” marca ISCO, modelo 500 D, con una capacidad de 500 ml, la cual puede trabajar con un rango de flujo de 1 a 10000 ml/h, y con un rango de presiones de 10 a 10000 psig. Esta bomba funciona electrónicamente y se manipula a través de un panel digital (ver Figura 15) que permite fijar el flujo de alimentación. A la entrada y la salida de la bomba se encuentran válvulas (V-04 y V-04-1) con las cuales es posible aislar la misma. Es importante destacar que la distribución es tal que las tuberías son de la menor longitud posible, esto permite que el volumen muerto sea mínimo. El líquido de alimentación suministrado por la bomba es calentado hasta una temperatura de 90 °C por una cinta de calefacción HM-01, el cual se dirige a un punto de mezcla donde se une a la línea de hidrogeno justo antes de entrar al reactor (ver Figura 14).



Figura 15. Bomba tipo jeringa

- Sección de Alimentación del Gas:* El hidrógeno que se utiliza en las pruebas de hidrocraqueo es hidrógeno comercial de alta pureza (99,9 %) suministrado en bombonas de 43 litros con una presión de llenado de 2000 psig. Como se puede observar en la Figura 14, el hidrógeno se alimenta a través de una línea que inicialmente tiene una válvula (V-01) para permitir el paso del gas a la planta. A continuación en esta línea se cuenta con una válvula auto-reguladora de presión (PCV-01) con la cual es posible regular la presión real de alimentación al sistema. Esta última presión es medida por el manómetro (PI-01). Por último el hidrógeno pasa a través de un filtro y a continuación se dirige a una válvula de control electrónica (FV-01) con un rango máximo de 500 ml/min con la cual es posible fijar el flujo de hidrógeno que será alimentado al reactor. La línea de entrada del nitrógeno se usa en el secado de algunos catalizadores durante el proceso de activación y para realizar pruebas de fugas cada vez que la planta se someta a modificaciones como desmonte de una unión (por ejemplo después de la carga del reactor), ya que el nitrógeno es completamente inerte y no combustible.
- Sección de Reacción:* Una vez que se unen, la mezcla de hidrógeno y carga, pasa al reactor cilíndrico que está constituido como se muestra en la Figura 16, el mismo está formado por una sección de tubería de acero de ½", con una longitud de 30 cm aproximadamente. Esta tubería tiene una conexión en la parte superior que permite el paso del gas y líquido (mezcla de reacción) y una conexión en la parte inferior donde está instalado un termopar para la medición de la temperatura interna del lecho, es decir la temperatura de reacción. Para calentar el reactor se utiliza un horno de resistencia eléctrica el cual está colocado alrededor de este (ver Figura 16). La temperatura del reactor se registra en un controlador marca Micristar que se encarga de mantener esta en un valor dado con una precisión de 0,1 °C. Este controlador de temperatura permite además de una operación isotérmica, el manejo de rampas de calentamiento a través de la programación del mismo.

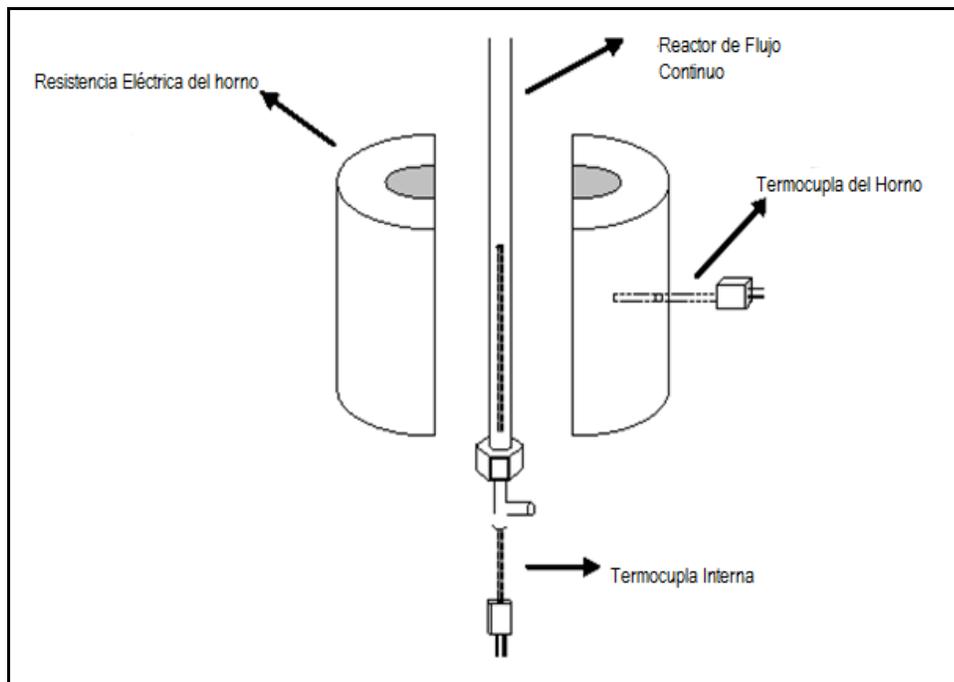


Figura 16. Esquema del reactor de hidrocraqueo (Castro, 2009).

- Sección de Separación:* La mezcla de productos que sale del reactor pasa a través de un condensador doble tubo, donde se condensan los productos más pesados de la fase gas. Estos productos, se separa en un separador gas-liquido (S-01) ver Figura 14, que trabaja con un sistema de control de nivel. El nivel en el separador se regula con la válvula de control LCV-01, lo que proporciona el producto liquido a la salida de la planta. La válvula “backpressure” (PCV-03) permite regular la presión de todo el sistema a través de la misma. Por razones de seguridad, además de medirse la presión en la entrada al reactor, también se mide a la salida de los gases (antes de la válvula backpressure), de esta manera, se puede apreciar si existe algún tipo de “taponamiento” en la planta a través de la diferencia de presión entre los dos manómetros.

Para el análisis de los productos de la reacción se contó con los siguientes equipos:

3.2.2. Cromatógrafo de Gases modelo Agilent HP 6890 (Figura 17), con un detector tipo FID (ionización de llama), con una columna PONA de tipo capilar de 100 metros de longitud, la inyección de las muestras líquidas recolectadas se hace con una microjeringa de 2 μ l, con la cual se inyecta en la columna un volumen de 0,7 μ l, esta cantidad garantiza la presencia de picos de un tamaño adecuado en el cromatograma. Los gases con las que trabaja el cromatógrafo son los siguientes:

- Hidrógeno: se utiliza como combustible para la llama de analizador FID.
- Aire: se utiliza para la combustión del hidrógeno.
- Helio: este gas tiene varias funciones en el cromatógrafo. Se utiliza como gas auxiliar, como gas de arrastre y en proceso de separación de los componentes durante la cromatografía.



Figura 17. Cromatógrafo de gases HP 6890.

Las condiciones de funcionamiento y el método empleado para la cromatografía se ajustan con el uso del software CG Agilent ChemStation instalado en un PC conectado en línea con el equipo. La identificación de los cromatogramas y la integración se realizó con el software Hydrocarbon Expert v.4.7.

3.2.3. Espectrómetro de Masa Agilent HP-7890 A, la programación de las condiciones de funcionamiento se realizan con el software ChemStation MSD y la identificación de los picos se realiza con el software NIST MS Search 2.0, cuenta con un inyector automático modelo Agilent 7683 B.

3.3. Procedimiento Experimental

Se planificaron varias series de pruebas (ver Tabla 9), las mismas se llevaron a cabo en el laboratorio de Hidrotratamiento de PDVSA Intevep, ubicado en la ciudad de Los Teques, Edo. Miranda. El objetivo de cada serie de experimentos, es estudiar el efecto de la temperatura de reacción y velocidad espacial, con el fin de determinar la reactividad y vías de reacción del hidrocrqueo del antraceno.

Tabla 9. Plan Experimental

Corrida	Catalizador	Temperatura (°C)	Presión (psig)	Vel. Espacial LHSV (h ⁻¹)	Relación H ₂ /Antraceno (mol/mol)
Con presencia de contaminantes en la carga					
Blanco	Sin Catalizador	390	1000	2	96
Est.	Catalizador A	350	1000	2	96
1	Catalizador A	350	1000	2	96
2	Catalizador A	360	1000	2	96
3	Catalizador A	370	1000	2	96
4	Catalizador A	390	1000	2	96
6	Catalizador A	370	1000	3	96
7	Catalizador A	370	1000	4	96
8	Catalizador A	370	800	2	96
9	Catalizador A	370	1100	2	96
Sin presencia de contaminantes en la carga					
Est.	Catalizador A	350	1000	2	96
10	Catalizador A	350	1000	2	96
11	Catalizador A	360	1000	2	96
12	Catalizador A	370	1000	2	96
13	Catalizador A	390	1000	2	96

Est.= Estabilización del Catalizador A

El primer paso antes de comenzar las corridas de hidrocraqueo es la preparación de la carga y la activación del catalizador, también se debe realizar la calibración de la válvula de control de flujo de gas.

3.3.1. *Preparación de la carga de hidrocraqueo*

La carga para los experimentos de hidrocraqueo está formada por antraceno, tolueno, dimetil disulfuro (DMDS), además se le agrega quinolina y ciclohexilamina. Los porcentajes en peso de cada uno de los compuestos que forman la mezcla de alimentación se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Distribución de los compuestos que forman la carga de hidrocraqueo

Compuesto	Concentración (% Peso)
Antraceno	1
Tolueno	98,7
DMDS	0,25
Ciclohexilamina	0,04
Quinolina	0,01

Se emplea esta cantidad de antraceno, ya que la solubilidad del mismo está restringida al 1% en tolueno, por lo que se deben realizar ajustes en la técnica de análisis (cromatografía de gases) para obtener el óptimo resultado.

3.3.2. *Calibración de Válvula de Control de Flujo de Gas*

El sistema de control utilizado para ajustar el flujo de hidrogeno que entra a la planta consiste en una válvula que opera electrónicamente la cual se controla a través de una consola electrónica donde se encuentra una perilla y un indicador. Al girar la perilla, cambia el porcentaje de apertura de la válvula y esto se indica en el indicador con un número entre 1 y 100. Cuando el porcentaje de apertura es cero el flujo es cero, mientras que a 100 % el flujo es máximo

(500 cc en este caso). Para poder utilizar esta válvula como controladora de flujo, es necesario encontrar la forma de relacionar la apertura de la válvula y el flujo.

Para esto se hizo pasar el hidrógeno por la válvula a diferentes aperturas (5, 10, 15, 20, etc.) y se midió el flujo correspondiente con un flujómetro de burbuja. Con estos datos se construye la gráfica de calibración de la válvula de control de flujo de hidrógeno que se muestra en la Figura 18.

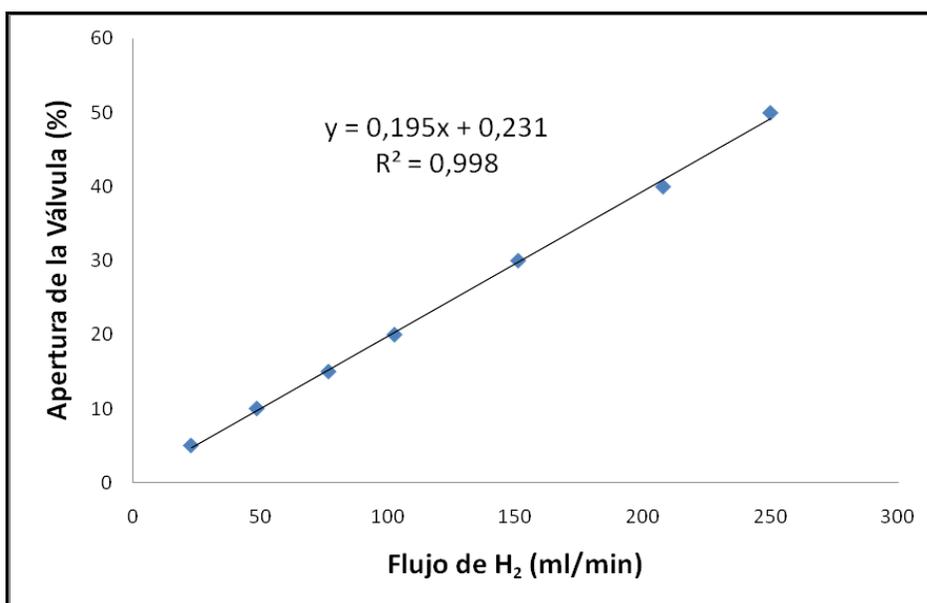


Figura 18. Curva de calibración de válvula de control de flujo de gas.

3.3.3. *Carga del Catalizador*

El catalizador es cargado en el reactor de la siguiente manera:

1. Desincorporar el reactor de la planta.
2. Medir 5 mL del catalizador en un cilindro graduado, pesarlo y tomar nota de dicho dato.
3. Medir 5 mL de carborundum (Carburo de Silicio) con diámetro de partícula de 425-500 μm en un cilindro graduado.

4. Mezclar el catalizador con el carborundum (relación 1:1).
5. Llenar el lecho del reactor como se indica en la Figura 19, cuidando que el extremo de la termocupla se encuentre en la mitad del lecho catalítico.
6. Incorporar el reactor a la planta.
7. Realizar una prueba de fugas presurizando la planta con nitrógeno a 1100 psig.

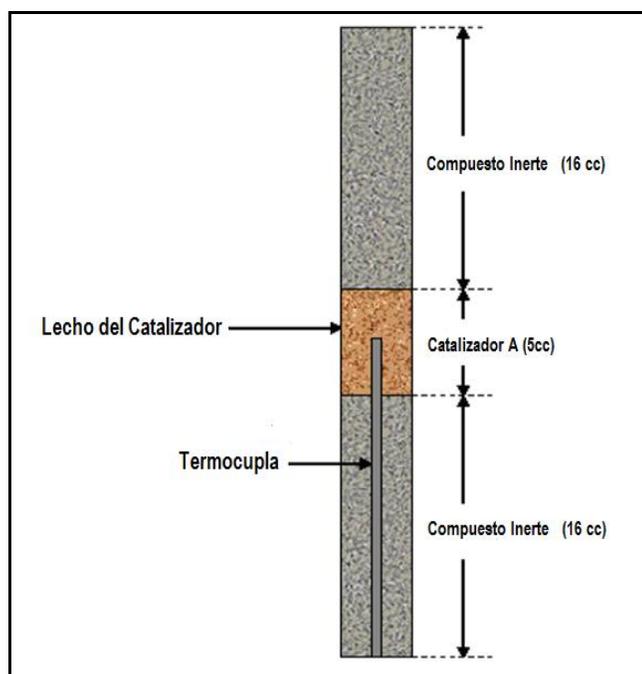


Figura 19. Configuración del lecho de catalizador en el reactor.

El lecho del catalizador se coloca en la parte central del reactor para obtener un control óptimo de temperatura de reacción.

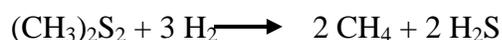
3.3.4. Activación del Catalizador

Cuando se menciona que los metales catalizan un tipo de reacción se debe tener cuidado, pues por lo general, y en este caso en específico, lo que cataliza las reacciones es el metal en un estado de oxidación dado y no el metal elemental.

Cuando se formula el catalizador, la inclusión del metal se hace en forma de óxido con lo cual se garantiza que el metal esté en el estado de oxidación adecuado. Sin embargo para algunas reacciones esto representa un problema, por ejemplo en el caso de utilizarse hidrógeno los metales podrían pasar a su forma elemental (Casto J, 2001).

En estos casos lo que se hace es “sulfurar” el catalizador. La sulfuración se hace poniendo en contacto el catalizador con un compuesto sulfurante (generalmente dimetilo disulfuro o disulfuro de carbono) en una atmósfera de hidrógeno.

Bajo estas condiciones se lleva a cabo la siguiente reacción (deposición del DMDS):



Y luego el azufre presente en el H_2S reacciona con el metal del catalizador (Co como metal). La cantidad de azufre necesaria para sulfurar completamente los metales del catalizador, dependerá de la cantidad de metales y del estado de oxidación de estos. En general, en la industria petrolera se usan concentraciones de azufre del orden de 11% en peso en base al catalizador fresco. Adicionalmente se tiene que los agentes sulfurantes son extremadamente tóxicos, razón por la cual se recomienda usarlos en forma diluida. Esto complica aún más los cálculos puesto que ahora se debe calcular el volumen de la solución sulfurante a una cierta concentración de azufre que debe ser utilizada en una cantidad de catalizador determinada para garantizar que todos los metales se sulfuren. El grupo de técnicos de INTEVEP que trabajan con este tipo de catalizadores han realizado estos cálculos obteniendo que se debe utilizar una solución al 2% en peso de azufre con una velocidad espacial de 2 h^{-1} durante 6 horas aproximadamente (Castro J, 2001).

Utilizando dimetilo de disulfuro como agente sulfurante y tolueno como solvente, la solución al 2 % peso de azufre se obtiene mezclando 2,9 g de DMDS en 100 g de tolueno.

Para la experiencia de secado y activación del catalizador se utilizan secuencias de calentamiento que son proporcionadas a través de la programación del control de temperatura. Esta secuencia de “rampas” de calentamiento es almacenada en una serie de pasos a través del panel de control del mismo. La secuencia de calentamiento programado en el Micristar es el siguiente (ver Figura 20).

1. Calentar de temperatura ambiente hasta 120 °C en 1 horas (etapa de secado).
2. Operar isotérmicamente a 120 °C por 1 hora.
3. Calentar de 120 °C a 300 °C en 3 horas (etapa de sulfuración).
4. Mantener en 300 °C por 2 horas.

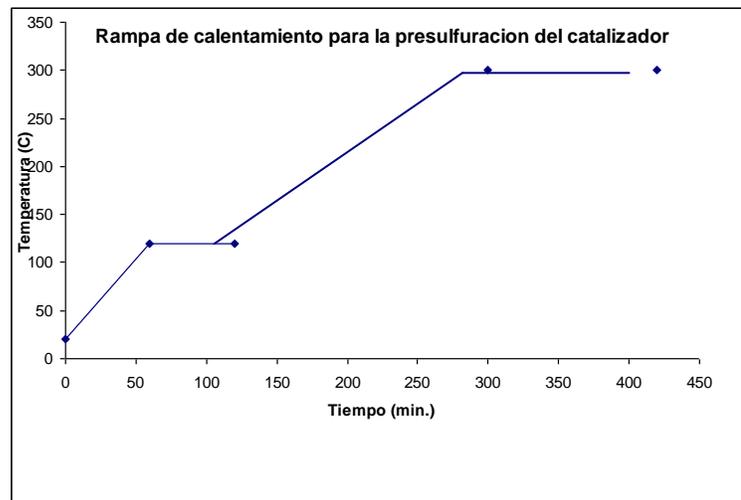


Figura 20. Rampa de calentamiento para la presulfuración del catalizador

Una vez cargado el catalizador, se instala el reactor en la planta, se relaciona el termopar con el indicador digital (Micristar) y se procede a lo siguiente:

1. Fijar el flujo de nitrógeno de 133 cc/min manipulando la válvula controladora de nitrógeno.
2. Regular la presión del sistema en 100 psig utilizando la válvula reguladora de presión.

3. Poner en funcionamiento en el controlador de temperatura la primera rampa de calentamiento, que va de 20 °C hasta 120 °C en 1 hora y se mantiene a esta temperatura por 1 hora (etapa de secado).
4. Una vez alcanzada la temperatura especificada, se establece el bombeo de la alimentación líquida en 5 mL/h.
5. Fijar, con la válvula controladora de flujo de hidrógeno, un flujo de 66,5 mL/min.
6. Activar, en el control de temperatura el programa de calentamiento para la sulfuración.
7. Al finalizar la programación de temperatura, apagar el horno y cuando la temperatura del reactor alcance 120 °C detener el flujo de hidrogeno y carga sulfurante.

3.3.5. *Flujo de carga y volumen de catalizador a utilizar en las pruebas de hidrocraqueo.*

Para determinar el flujo de carga a partir de la cantidad de catalizador cargado en el reactor y de la velocidad espacial a operar, se procede a utilizar la siguiente expresión:

$$F_c = LHSV * V_c \quad \text{(Ecuación 4)}$$

En donde:

F_c: Flujo de carga que se alimenta en el sistema (mL.h⁻¹)

LHSV: Velocidad espacial (h⁻¹)

V_c: Volumen de catalizador (mL)

Por ser objeto de estudio en este trabajo el tiempo de contacto, se hizo necesario variar la velocidad espacial (1 h^{-1} , 2 h^{-1} , 3 h^{-1}). Para ello se deja fijo el volumen de catalizador (5 mL) a fin de ajustar el flujo de carga en la bomba.

3.3.6. Tipo de reactor.

La planta de hidrocrqueo posee un reactor tubular de flujo tipo pistón donde los reactivos se consumen continuamente a medida que fluyen a lo largo del mismo, suponiendo de esta forma que la concentración varía continuamente en la dirección axial a todo lo largo del reactor (Fogler, 2001). Además de esto, se opera en estado estacionario en un reactor continuo, en donde la cantidad de catalizador es constante con el tiempo y el líquido se mueve a través del reactor en flujo turbulento, de esta forma el fluido se mueve como un pistón. La condición de flujo turbulento asegura la ausencia de gradientes de temperatura, velocidad y concentración (Perego, 1999).

3.3.7. Prueba de funcionamiento de hidrocrqueo

- ***Puesta en marcha de la planta:*** a continuación se presentan los pasos a seguir para dar inicio a la prueba:
 1. Instalar la resistencia eléctrica del horno H-01 alrededor del reactor (ver figura 14) y cubrirla con la camisa de aislamiento.
 2. Llenar la bomba con la carga y presurizarla.
 3. Fijar un flujo de carga de 10 mL/h ($LHSV = 2 \text{ h}^{-1}$).
 4. Fijar, con la válvula controladora de flujo de hidrógeno, un flujo de 66,5 mL/h (relación $\text{H}_2/\text{carga} = 96 \text{ mol/mol}$).
 5. Activar el controlador de temperatura del horno y se fija una temperatura de 120 °C.
 6. Una vez alcanzado 120 °C en el lecho del catalizador del reactor, se alinea la válvula V-04-1 (salida de la bomba).

7. Iniciar la circulación del agua de refrigeración a través del condensador C-01.
 8. Después de inyectada la carga, se inicia el programa de aumento de temperatura en el regulador de temperatura para establecer un calentamiento de 1 °C/min hasta la temperatura de operación deseada.
 9. Una vez culminada la rampa de calentamiento, se deja un tiempo de residencia de dos horas, para posteriormente tomar las muestras del producto líquido.
- **Parada de Planta:** Al terminar la toma de producto se apaga el horno de resistencia eléctrica y retire el aislamiento, una vez alcanzada una temperatura de 120 °C en el lecho del catalizador, se detiene el bombeo de líquido, se cierra la circulación de agua a través del condensador C-01 y finalmente se detiene el flujo de hidrogeno.

3.4. Tratamiento de los datos para el análisis de los productos.

Concluida las pruebas de hidrocraqueo, es necesario analizar la distribución de productos de reacción. Para ello se dispone de un cromatógrafo de gases donde se realiza el análisis de la distribución de hidrocarburos.

Dada la concentración tan alta de tolueno en la carga (aprox. 99%), se hace necesario realizar ajustes a nivel de software para la integración, por lo que se considera al tolueno como patrón interno, es decir no se toma en cuenta la señal del mismo (desactivando la señal de integración en esta zona) tal que sólo se integren los componentes de la transformación de antraceno.

Además del tolueno, también se desactivan todos los compuestos que son identificados como contaminantes de la carga, para evitar así que éstos alteren los resultados, en el apéndice A se muestran el reporte del análisis cromatográfico de las alimentaciones empleadas para las pruebas de hidrocraqueo.

3.4.1. Análisis del producto líquido

Para la operación del cromatógrafo, se abren todas las entradas de gas de los cilindros de alta presión (helio, aire e hidrógeno). Entonces, se carga en el cromatógrafo previamente programado el método para el análisis (ver Tabla 11).

Tabla 11. Parámetros del método del Cromatógrafo para el análisis de los productos líquidos.

Parámetro	Valor
Flujo de columna	1 ml/min.
Flujo Split (He)	20 ml/min.
Temperatura FID	380 °C
Flujo de aire FID	450 ml/min.
Flujo de hidrogeno FID	45 ml/min.

Una vez que el cromatógrafo llega a las condiciones iniciales para el análisis (flujos de gases y temperaturas), la muestra del producto líquido, se inyectan al cromatógrafo. Después de ejecutar el programa de la temperatura del horno (ver Figura 21), el cromatograma obtenido se almacena en la PC conectado al cromatógrafo, y posteriormente los picos obtenidos pueden ser identificados e integrados para determinar el porcentaje de masa de cada componente presente en el producto líquido.

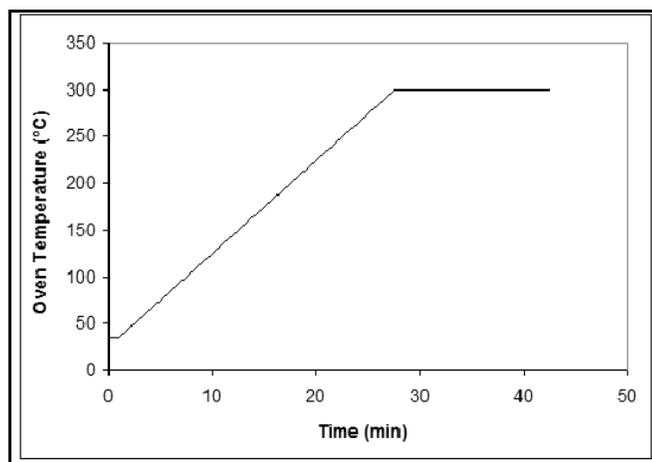


Figura 21. Programa de temperatura del Cromatógrafo para el análisis de productos líquidos.

3.4.2. Análisis de los resultados

Con el fin de visualizar la relación de los procesos de transformación que ocurren durante el hidrocrackeo de antraceno, la distribución de los productos se calcula utilizando los rendimientos molares. Para estimar el rendimiento molar se hacen las siguientes suposiciones:

- El rendimiento molar es la relación entre la concentración molar de un componente y la concentración molar total de todos los productos, sin incluir el antraceno, ya que no se considera como un producto (ecuación 5).
- Se considera un rendimiento de 100% en líquido, ya que la cantidad de gases que se producen durante la reacción es despreciable.
- No hay generación de productos con mayor peso molecular que el antraceno.

$$\% \text{Rendimiento molar} = \frac{C_i}{C_t} \times 100 \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde:

C_i = Concentración molar de un componente i .

C_t = Concentración molar total de todos los compuestos.

La identificación de los compuestos presentes en la muestra se realiza por medio de la “huella” (ver apéndice B).

Los productos identificados se pueden agrupar como se muestra en la Tabla 12, donde los tiempos de retención se presentan como referencia.

Para estimar la rapidez de transformación del antraceno, se calcula la velocidad global de reacción con y sin contaminante a partir de las siguientes correlaciones:

$$Vel.G = \frac{X_{ant} \times Flujo\ masico}{masa\ de\ catalizador} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde: X = conversión de antraceno
Flujo másico de la alimentación (mol/g h)
Masa catalizador (g).

$$X(\%) = \frac{N_o - N_f}{N_o} \times 100 \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde: N_o = moles iniciales de antraceno.
 N_f =moles finales de antraceno.

Tabla 12. Compuestos obtenidos en los productos de hidrocrqueo en el cromatógrafo de gases empleado.

Grupos	Compuestos	Tiempo de Retención (min.)
--------	------------	----------------------------

Naftenos	1,4-dimetil-ciclohexano	15,8
	Etil-ciclohexano	16,4
	Perhidro-fenantreno	30,1
	Cis-Perhidro-fenantreno	30,4
	Perhidro-antraceno	31,2
Aromáticos	m-xilene	17,2
	p-xilene	17,7
	1-etil-3-metil-benceno	19,2
	1-metil-4-(1-metil-etil)-benceno	20,5
	1-metil-3-(1-metil-etil)-benceno	20,6
	1-metil-2-(1-metil-etil)-benceno	21,0
	1-metil-3-propil-benceno	21,2
	1-metil-4-propil-benceno	21,3
	1-metil-4-(metil-prop)-benceno 1	22,3
	Metil-butyl-benceno	22,4
	Metil-butyl-benceno 2	23,1
	Metil-butyl-benceno 3	23,3
	1234-naftaleno	23,6
	4,7-dimetil-Indano	24,0
	1,2,3,4-tetrahidro-2-metil naftaleno	24,7
	1,2,3,4-tetrahidro-6-metil naftaleno	25,6
	1,2,3,4-tetrahidro-5-metil naftaleno	26,1
	ciclohexil-benceno	26,5
	2-etil-naftaleno	27,8
	n-butyl-tetrahidro naftaleno	28,3
	Tetralina Alquilado C11	28,5
	Tetralina Alquilado C12	28,7
	Tetralina Alquilado 1	29,1
	Cis-tetradecahidro antraceno	29,5
	Trans-tetradecahidro antraceno	29,8
	9,10-dihidro-antraceno	31,5
	1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahidro-antraceno	31,7
	1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahidro-fenantreno	32,4
	Octahidroantraceno	33,0
	12345678-octahidrofenantreno	33,5
	1234-tetrahidro-fenantreno	34,2
	antraceno	34,7

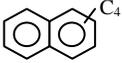
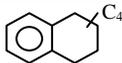
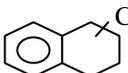
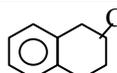
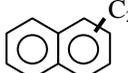
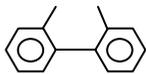
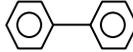
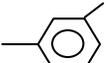
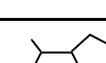
El rendimiento neto de los productos hidrogenados se calculó por la contribución de: di, tetra, octa y per hidro antracenos además de tetra, octa y per hidro fenantrenos puesto que se presume que todos estos compuestos se forman a partir de la hidrogenación e isomerización de los anillos aromáticos del antraceno. En la Tabla 13 se muestra la estructura molecular de cada uno de estos compuestos.

Tabla 13. Clasificación de los productos hidrogenados.

Nombre de compuesto	Estructura
9,10 Dihidro-antraceno	
1,2,3,4 Tetrahidro-antraceno	
1,2,3,4 Tetrahidro-fenantreno	
1,2,3,4,5,6,7,8 Octahidro-antraceno	
1,2,3,4,5,6,7,8 Octahidro-fenantreno	
1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahidro-antraceno	
1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahidro-fenantreno	
Cis-tetradecahidroantraceno trans-tetradecahidroantraceno Perhidro -fenantreno cis-perhidrofenantreno Iso-perhidro-fenentreno	

Para el rendimiento molar de los productos de craqueo se toman en cuenta el resto de los compuestos, se realizó una clasificación por grupos de reacciones, tomando en cuenta las semejanzas de las moléculas, los grupos y cada uno de los compuestos que los conforman se presentan en la Tabla 14.

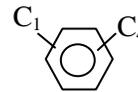
Tabla 14. Clasificación de los grupos de reacciones de hidrocrqueo.

Familia de reacciones	Nombre del compuesto	Formula estructural
Apertura del 1° anillo	Butil naftaleno	
	n-tetrahidronaftaleno	
	tetralina	
	1,2,3,4-tetrahidro-2-metil naftaleno 1,2,3,4-tetrahidro-6-metil naftaleno Tetralina Alquilada C11	
	Tetralina Alquilada C12 Tetralina Alquilada 1	
Desalquilación de moléculas con dos anillos	2-etil-naftaleno	
	Ciclohexil benceno	
	2,2-dimetil bifenil	
	Bifenilo	
	4,7 dimetil indane	
Apertura del 2° anillo + desalquilación	m-xileno	
	p-xileno	
	1-etil-4-metil benceno	
	1-etil-3-metil benceno	
	1-metil-4-(1-metil-etil)-benceno	
	1-metil-3-(1-metil-etil)-benceno	
	1-metil-2-(1-metil-etil)-benceno	
	1-metil-3-propil-benceno	
1-metil-4-propil-benceno		

1-metil-4-(metil-prop)-benceno 1

Metil-butil-benceno

Metil-butil-benceno 2



CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se reportan los resultados de la conversión de antraceno y la selectividad de los diferentes productos, de la reacción de hidrocrqueo de antraceno.

Se propone una red reacciones sobre el hidrocrqueo de antraceno mediante la identificación de los productos obtenidos a diferentes temperaturas y velocidad espacial con y sin presencia de contaminantes en la carga. Debido al gran número de productos obtenidos se definen grupos de hidrocarburos para estudiar la selectividad de los diferentes tipos de reacciones como hidrogenación, apertura de anillo, desalquilación, isomerización y craqueo. Con esta información se propone una red de reacciones para el hidrocrqueo de Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares HAP's.

4.1. Estabilización del catalizador

Luego de la sulfuración del catalizador, se ajustaron las condiciones de operación de la planta, como se indica en la Tabla 15.

Tabla 15. Condiciones de operación para la estabilización del catalizador

Variable	Valor
Presión (MPa)	6,89
Temperatura del reactor (° C)	350
Flujo de liquido (ml/h)	10
Flujo de gas (ml/min)	67
Relación H ₂ /carga (mol/mol)	96

En la Tabla 16 se presenta la composición de la alimentación empleada para la estabilización del catalizador.

Tabla 16. Composición de la alimentación para estabilización del catalizador

Compuesto	% Peso
Antraceno	0,50
N-Heptano	20,00
Tolueno	79,23
Quinolina	0,01
Ciclohexil amina	0,04
Dimetil Disulfuro	0,25

La Figura 22 se indica los productos principales del proceso de estabilización del catalizador.

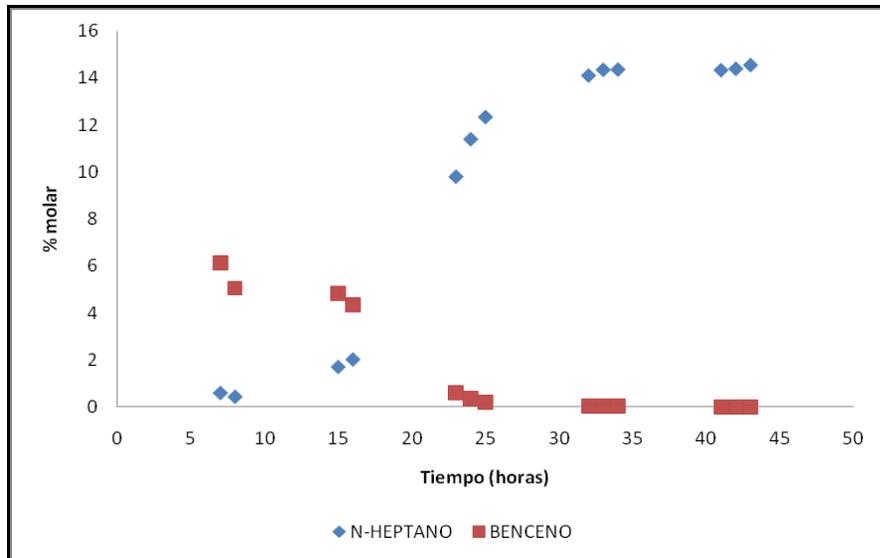


Figura 22. Productos principales de la estabilización del catalizador.

Se realiza un seguimiento de n-heptano, ya que este compuesto permite ver como se estabiliza el craqueo en el catalizador. Durante las primeras horas de operación se observa que la concentración de n-heptano en el producto está por debajo de 1%, lo que indica que hay una conversión del 97,5 %. Después de 20 horas de operación se observa una rápida caída de la función de craqueo del catalizador y a partir de 32 horas se observa el inicio de un periodo de estabilización, a través del cual se logra estabilizar la conversión de n-heptano en 30%.

Similarmente con el benceno se observa que originalmente tiene un rendimiento molar de 6%, lo cual indica la desalquilación del tolueno (solvente). Después de un periodo de 25 horas su conversión baja a cero, evidenciándose la estabilización de los sitios activos del craqueo.

4.2. Punto de Retorno

A lo largo de las pruebas de hidrocrqueo se realizaron varios puntos de retorno con la finalidad de verificar la actividad del catalizador. Los reportes de cromatografía de los dos primeros puntos de retorno se muestran en el Apéndice C.

4.3. Efecto de la Temperatura en el Hidrocrqueo de Antraceno

El Hidrocrqueo de antraceno sobre el catalizador de sulfuro Co-Mo/Zeolita- Al_2O_3 comprende dos reacciones consecutivas principales: la hidrogenación de los anillos aromáticos del antraceno, la cual ocurre en los sitios metálicos de sulfuros de cobalto (Co) y de molibdeno (Mo), y el craqueo de los anillos aromáticos saturados ocurre en los sitios ácidos de la zeolita.

En la Figura 23, se reporta el rendimiento molar de hidrogenación y de hidrocrqueo de antraceno presencia y ausencia de contaminante en la carga.

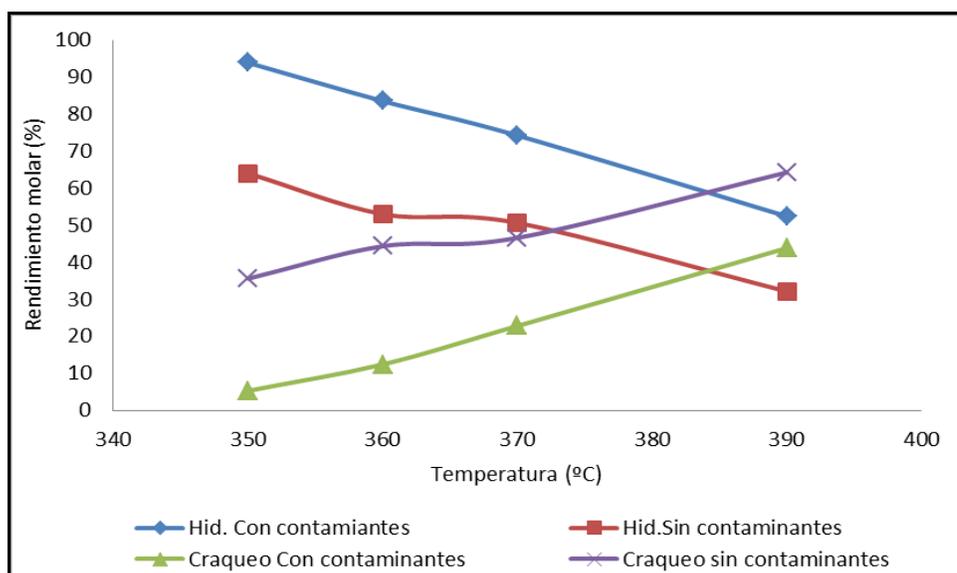


Figura 23. Rendimiento molar de hidrogenación y craqueo, de los experimentos con y sin contaminantes ($P=1000$ psig, $V.E= 2 \text{ h}^{-1}$, relación $\text{H}_2/\text{ant.}=96$ mol/mol).

La concentración de los productos provenientes de hidrogenación disminuye con el incremento de la temperatura. Contrario, al hidrocraqueo que se incrementa con la misma, lo cual está relacionado con la interconversión de unos productos en otros.

Para ambos casos con contaminantes y sin contaminantes la concentración de productos hidrogenado decrece a expensas del incremento de la concentración de productos de craqueo.

Debido a que se observa que la concentración de compuestos hidrogenados con presencia de contaminantes es mayor que la concentración de productos de craqueo, se puede concluir que la presencia de contaminantes afecta más a las reacciones de hidrocraqueo que a las reacciones de hidrogenación. Evidenciándose esto por la presencia de más productos de hidrogenación y menos productos de craqueo. La temperatura y la presencia de contaminantes en la alimentación influyen en la selectividad de los productos de reacción.

Para realizar un mejor análisis de todos los productos obtenidos (ver Tabla 12), los mismos fueron estudiados por separado.

En la figura 24, se reporta la selectividad de los productos de hidrogenación sin presencia de contaminantes en la carga.

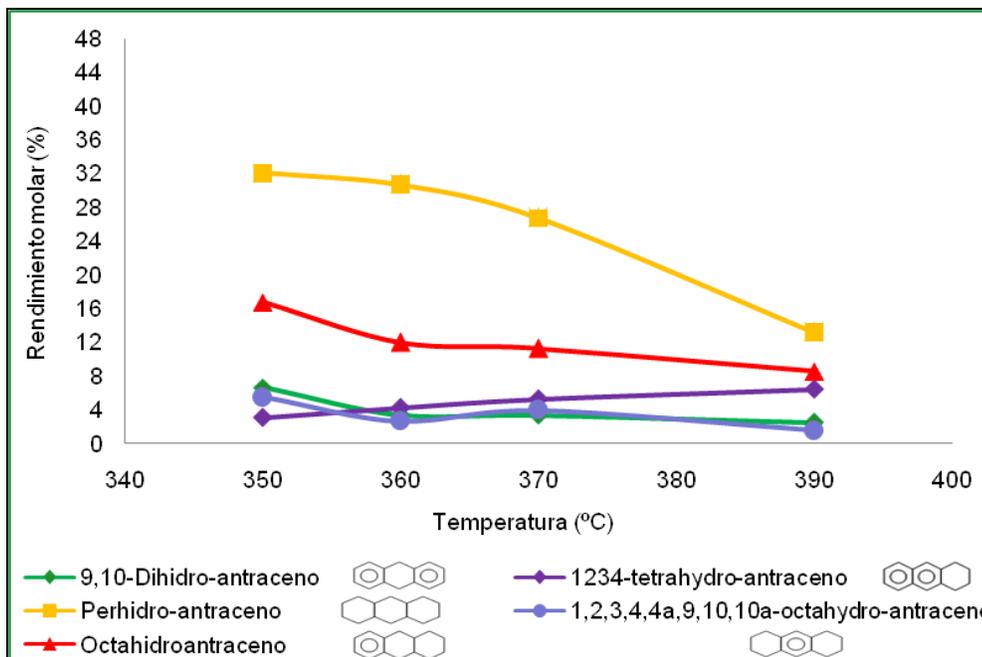


Figura 24. Rendimiento molar de productos hidrogenados sin contaminantes en la carga. (P=1000 psig, V.E= 2 h⁻¹, relación H₂/ant.=96 mol/mol).

El 9,10 Dihidro-antraceno es el compuesto producto de hidrogenación que se encuentra presente en la menor concentración. El mismo puede ser producido a partir de la hidrogenación del anillo central del antraceno. El bajo rendimiento molar indica su transformación posterior hacia productos hidrogenados o de craqueo.

El 1,2,3,4-tetrahydro-antraceno se produjo a partir de la hidrogenación de un anillo terminal saturado del antraceno (Figura 25). De acuerdo a estudios previos se sabe que las moléculas del octahidro-antraceno, se forman a partir de moléculas con un solo anillo hidrogenado. Por lo cual se presume que este compuesto se está convirtiendo en otro (compuesto intermediario), justificando así el bajo rendimiento molar que presenta en la Figura 24. Lemberston y col. (1984) y Landau y col. (1992) han propuesto la conversión de 9,10-dihidro-antraceno y 1,2,3,4 - tetrahydro-

fenantreno. Sin embargo, experimentos realizados por Korre y Klein (1995) y Girgis y Gates (1994), con 9,10-dihidro-fenantreno como reactivo demostraron la reversibilidad de esta molécula a fenantreno sin hidrogenación futura a tetra o octahidro fenantreno.

Por su parte, el Octahidro-antraceno se forma a partir de la hidrogenación del segunda anillo terminal del 1,2,3,4-tetrahidro-antraceno, mientras que el 1,2,3,4,4a,10,10a-octahidro-antraceno es consecuencia de la hidrogenación en las posiciones 9 y 10. En los productos se encuentra la presencia de octahidro-fenantreno, lo cual indica la isomerización de octahidro-antraceno. Esta reacción también fue reportada por Nakatsuji y col. (1978) y Matsui y col. (1996) durante el hidrocraqueo fenantreno con catalizadores de sales fundidas y Níquel soportado en zeolita.

El elevado rendimiento molar de Perhidro-antraceno observados en Figura 24, se debe a que el Octahidro-antraceno y el 1,2,3,4,4a,10,10a-Octahidro-antraceno se hidrogenan para formar el Perhidro-antraceno. La hidrogenación del último anillo bencénico en la estructura del antraceno se espera que ocurra a una tasa menor según lo observado por Korre y col. (1995).

Experiencias previas en procesos de hidrotratamiento han demostrado que la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos es una reacción reversible y por lo tanto la conversión máxima de este tipo de moléculas podría limitarse a altas temperaturas. Frye (1962) estudió el equilibrio de diferentes HAP's a diferentes condiciones de operación y estableció correlaciones empíricas para estimar las constantes de equilibrio para el antraceno, fenantreno y otros. Los resultados evidencian que la hidrogenación se favorece a las bajas temperatura.

La Figura 25 señala las reacciones de hidrogenación que tienen lugar durante el proceso de hidrocraqueo de antraceno, de acuerdo a la literatura.

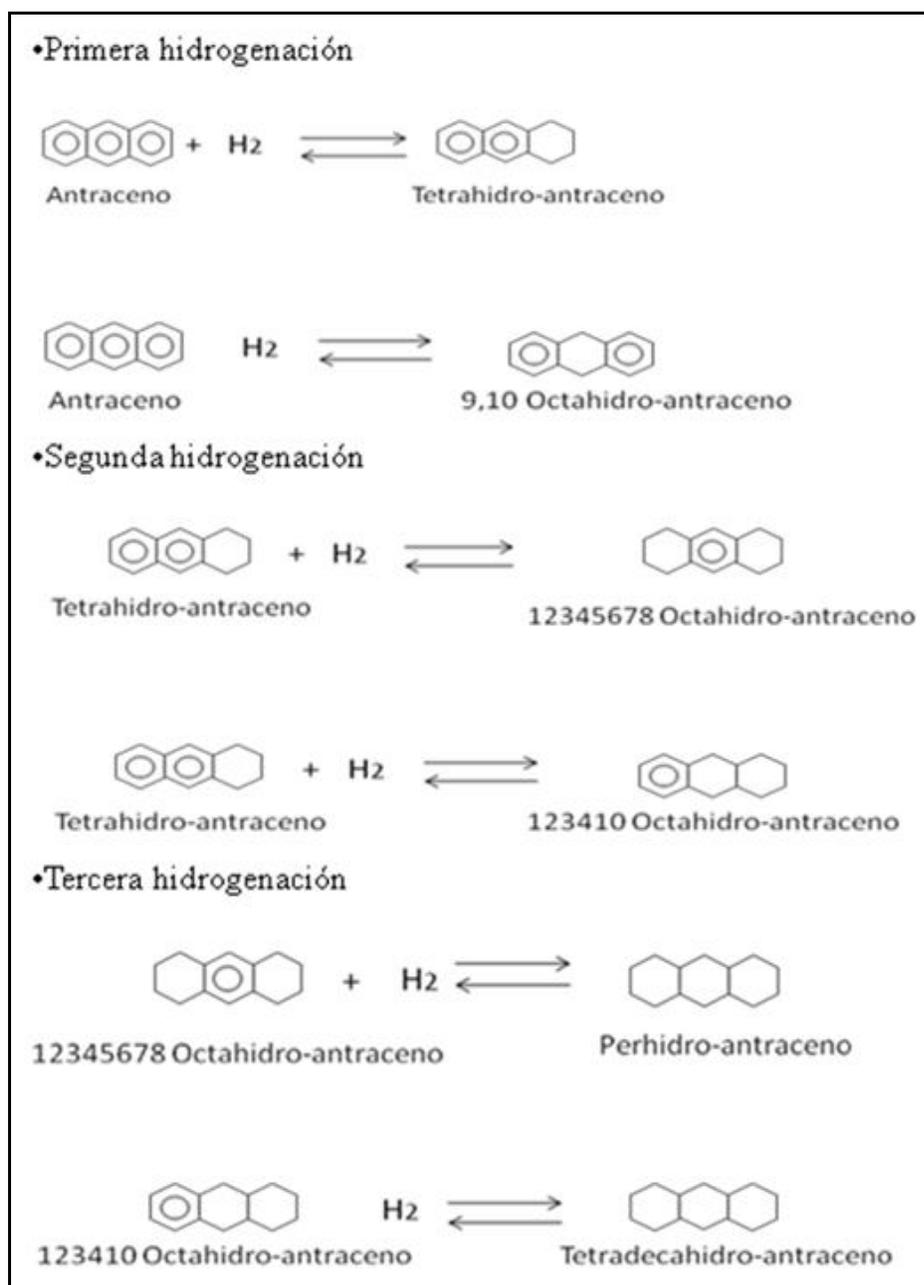


Figura 25. Reacciones de hidrogenación del antraceno.

En la Figura 26 se reporta el comportamiento de los grupos de reacciones principales de craqueo (ver Tabla 14), identificadas durante los experimentos sin contaminantes.

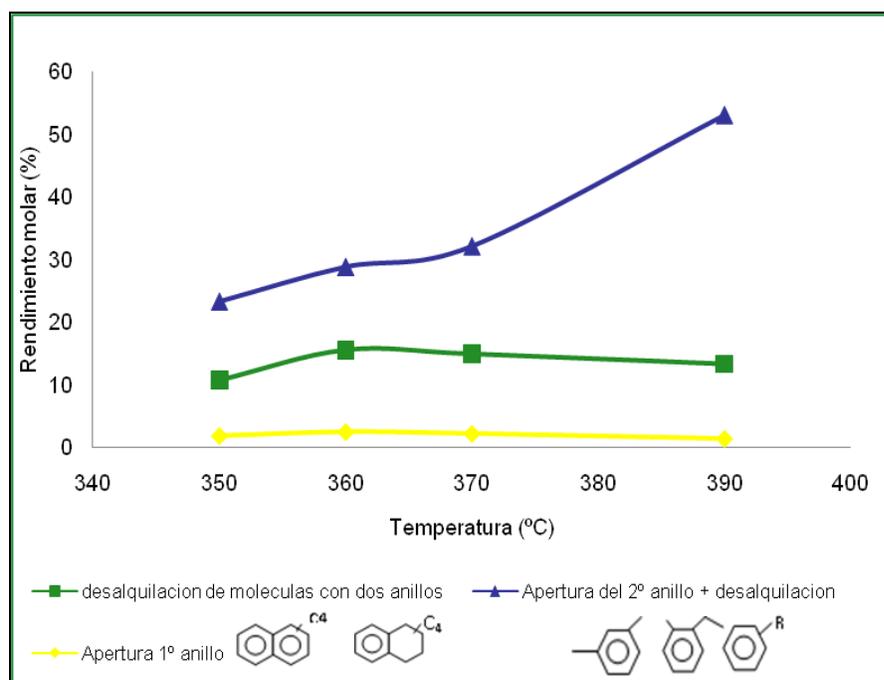


Figura 26. Rendimiento molar de los grupos de reacciones de craqueo, sin presencia de contaminantes en la carga (P=1000 psig, V.E= 2 h⁻¹, relación H₂/ant.=96 mol/mol).

Los compuestos agrupados como apertura del primer anillo, son los compuestos productos de craqueo que se encuentran presentes en la menor concentración. El butil-naftaleno (apertura del 1º anillo) se produce a partir de la apertura del anillo terminal hidrogenado del 1,2,3,4-tetrahidro-antraceno como se observo en la Figura 24.

Algunos autores como Lemberon (1984) y Korre y Klein (1995) considera que la apertura directa de un anillo de seis miembros debe ser despreciable debido a la formación de un carbocatión primario. Estos autores proponen en lugar de la apertura del anillo terminal hidrogenado una futura isomerización para formar metil-ciclopentano. Esta teoría no pudo ser verificada en este caso, ya que no se detecto metil-pentil-naftaleno en nuestros productos.

De los resultados se evidencia que para que ocurra la apertura del 2º anillo + desalquilación, tiene que ocurrir la hidrogenación previa. Como se observó

en la Figura 24 donde el Octahidro-antraceno disminuye, se comporta como reactivo; y en la Figura 26 la apertura del 2° anillo + desalquilación aumenta.

La formación de varios isómeros de butil-tetralina, observa en la Tabla 12, señalan la hidrogenación de butil-naftalenos o el craqueo de los anillos terminales de octahidro-antraceno. La producción de butil-tetralina ha sido reportado por la mayoría de los autores que estudiaron hidrocraqueo de HAP,s (Capítulo I).

Etil-naftaleno y alquil-tetralinas se producen a partir de la desalquilación de butil-naftaleno y butil-tetralinas respectivamente. La desalquilación de los radicales de butilo a estructuras de bi-aromáticos se ha informado en repetidas ocasiones en la literatura.

Como era de esperar las moléculas de tetralina y metil-tetralina podrían isomerizar para formar un anillo de cinco miembros con un radical metilo o etilo. Este tipo de reacción podría explicar la presencia de C3-indane.

La formación de C3, C4 y C5-bencenos pertenecientes al grupo de Apertura del 2° anillo + desalquilación proviene de la apertura del anillo saturado de tetralina o alquil tetralinas. Este tipo de mecanismo se ha informado por varios autores para el de hidrocraqueo de fenantreno, tetralina y naftaleno.

En la Figura 27 se muestra la selectividad molar de los productos hidrogenados con presencia de contaminantes en la carga.

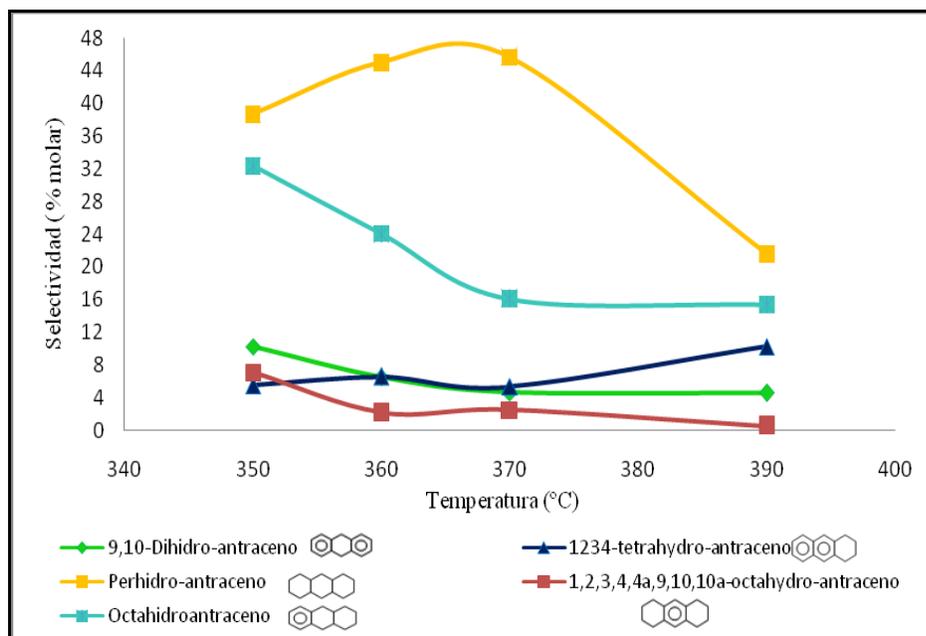


Figura 27. Selectividad de productos hidrogenados con presencia de contaminantes. (P=1000 psig, V.E= 2 h⁻¹, relación H₂/ant.=96 mol/mol).

El comportamiento de los productos hidrogenados con presencia de contaminantes (Figura 27), presenta la misma tendencia que los productos obtenidos sin contaminantes (Figura 24). Los productos hidrogenados con contaminantes mostraron rendimientos molares mayores que sin contaminantes.

La mayor cantidad de compuestos hidrogenados se debe a que el craqueo disminuye. Esto está relacionado con la presencia de nitrógeno aportado por la presencia de quinolina y ciclohexilamina en la carga, contaminantes básicos que afectan los sitios ácidos del catalizador, por lo que la carga tiene menos sitios ácidos activos para absorberse y como consecuencia produce menor craqueo.

La figura 28 muestra la selectividad de los grupos de reacciones de hidrocraqueo (ver Tabla14) con presencia de contaminantes en la carga.

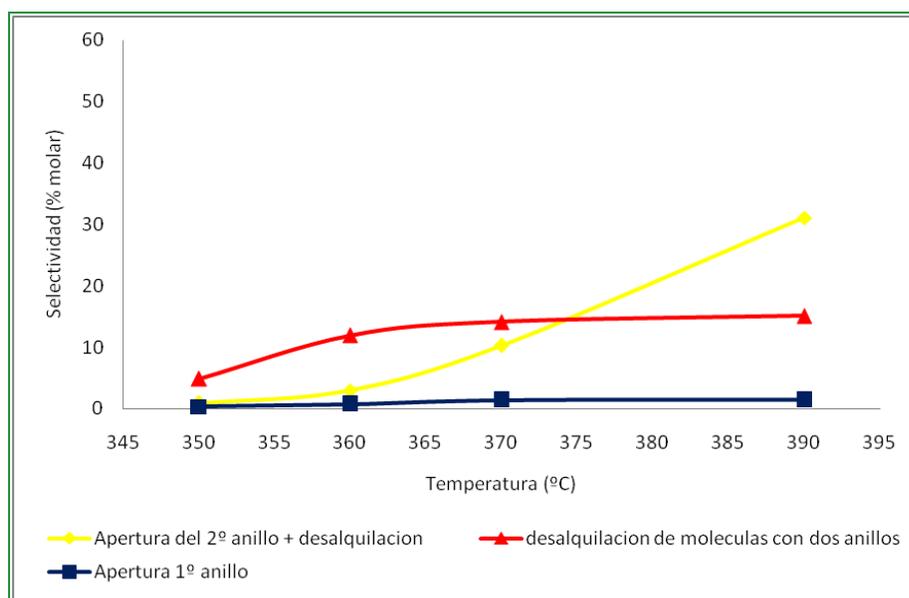


Figura 28. Selectividad de grupos de de reacciones de craqueo, con contaminantes. (P=1000 psig, V.E= 2 h⁻¹, relación H₂/ant.=96 mol/mol).

En este caso la desalquilación de biaromaticos aumenta de 5% a 14% a 350 °C, 360 °C y 370 °C y permaneciendo constante hasta 390 °C.

Sin embargo la apertura 2º anillo + desalquilación aumenta con la temperatura hasta alcanzar rendimientos molares sobre el 30%.

La diferencia entre el hidrocraqueo con presencia y ausencia de contaminantes, es que para el caso de craqueo con contaminantes los rendimientos molares son más bajos que sin contaminantes, esto se justifica ya que los contaminantes tienen un efecto inhibitor, el cual pudiese estar relacionado con la fuerte adsorción del compuesto nitrogenado directamente sobre los sitios ácidos del catalizador.

El efecto inhibitor del compuesto nitrogenado observado ha sido reportado en la literatura. Por ejemplo Sau y col reportaron que con la adición de compuestos nitrogenados en la carga, la conversión cae rápidamente para reacciones de hidrotratamiento e hidrocraqueo. Dicho efecto fue explicado como una competencia de adsorción entre el compuesto nitrogenado y azufrado sobre los mismos sitios activos (Sau y col, 2005). El comportamiento que se observa en las Figuras 27 y 28

pareciese indicar que los sitios activos se encuentran cubiertos por los contaminantes. El efecto inhibitor puede igualmente ser explicado por una fuerte adsorción inicial del compuesto nitrogenado y una cinética lenta de desorción del mismo.

En la Figura 29, se muestra la velocidad global de reacción de antraceno, con presencia y ausencia de contaminantes en la carga

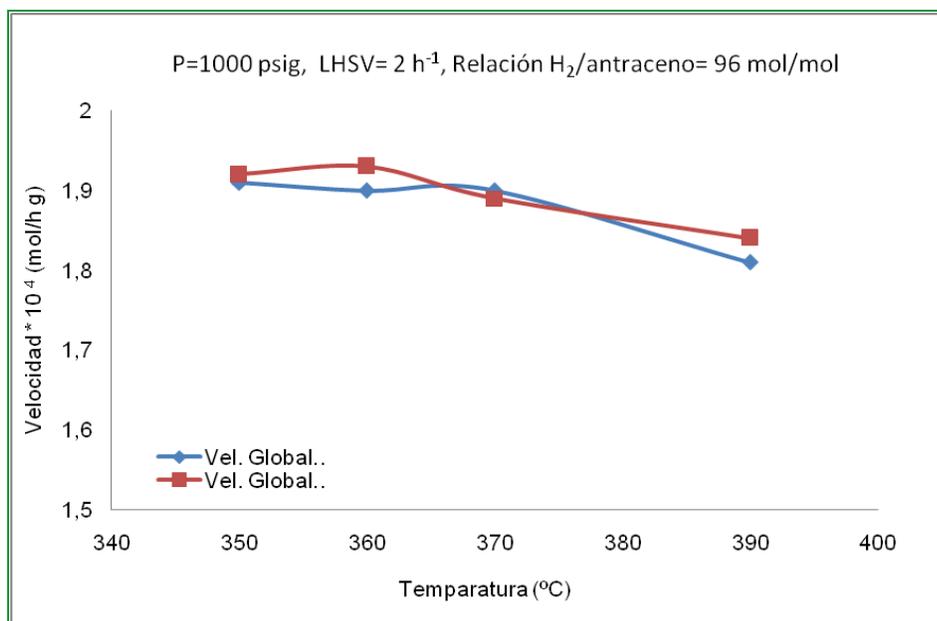


Figura 29. Velocidad global de la reacción de hidrocrqueo de antraceno.

Como se evidencia en la Figura 29, la velocidad global de reacción de antraceno no se ve afectada por la temperatura ni por la presencia de contaminantes. Con la realización de todas las pruebas de hidrocrqueo se pudo observar que el antraceno, con el catalizador sulfurado de Co-Mo/zeilita-Al₂O₃, a las condiciones de operación estudiadas, es muy fácil de convertir.

Como se observó en las Figuras 27 y 28 la presencia de contaminantes en la carga afecta el balance de productos hidrogenados y productos de hidrocrqueo. Como se explico anteriormente, esto se debe a que los contaminantes afectan principalmente la fase ácida y por lo tanto afecta en mayor grado a los productos de hidrocrqueo.

De los resultados se obtiene, que la conversión del antraceno con presencia y ausencia de contaminantes, a las condiciones de operación estudiadas es muy alta. Razón por la cual el valor de la velocidad global de reacción del antraceno no varía numéricamente, ya que la velocidad depende de la conversión.

4.4. Efecto de la Velocidad Espacial en el Hidrocraqueo de Antraceno

Además de las pruebas realizadas variando la temperatura con y sin contaminantes, también se realizó una serie de experimento variando la velocidad espacial, dejando el resto de las condiciones de operación fijas.

Los productos de hidrogenación en función de la velocidad espacial, obtenidos en la transformación del antraceno se muestran en la Figura 30.

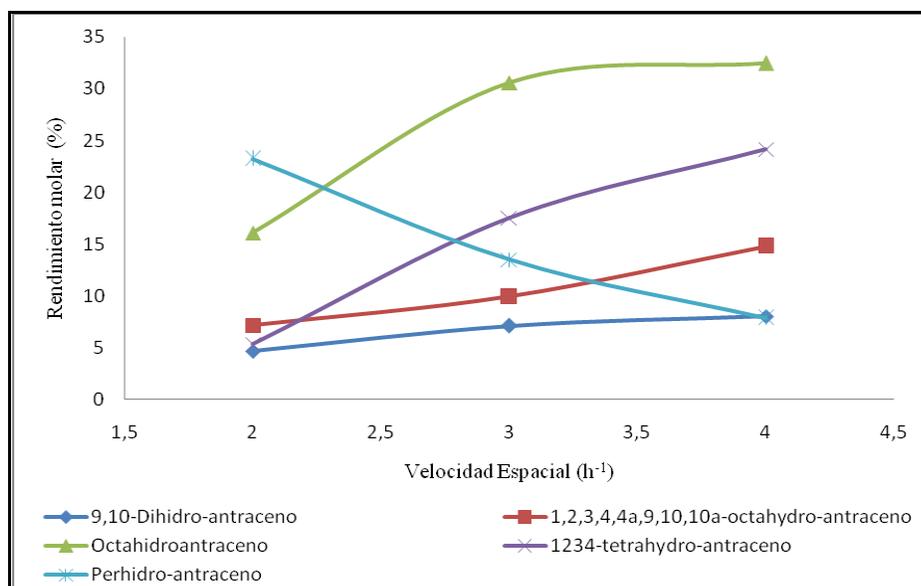


Figura 30. Rendimiento de productos hidrogenados en función de la velocidad espacial, con presencia de contaminantes en la carga.

La concentración de los productos de la primera hidrogenación y la concentración de los productos de la segunda, es baja respecto al resto de los productos hidrogenados. Según la literatura consultada, se espera que estas concentraciones

sean bajas pues son productos intermediarios que se están convirtiendo a su vez en otros productos de hidrogenación y craqueo.

De los resultados se evidencia que el octahidro-antraceno (segunda hidrogenación), se convierte en perhidro-antraceno (tercera hidrogenación). A velocidad espacial 4 h^{-1} (tiempo de contacto corto) se observa 30 % molar de octahidro-antraceno y sólo 5 % de perhidro-antraceno. A medida que disminuye la velocidad espacial (mayor tiempo de contacto) el octahidro-antraceno disminuye y el perhidro-antraceno aumenta, siendo este último un producto final.

A velocidad espacial 4 h^{-1} , la concentración de 1,2,3,4-tetrahidro-antraceno es alta cerca del 25 %, y disminuye a medida que disminuye la velocidad espacial (mayor tiempo de contacto). Este comportamiento ha sido observado en trabajos previos lo que indica que el 1,2,3,4-tetrahidro-antraceno es un compuesto intermediario que se convierte en otros productos a medida que la reacción avanza.

La Figura 31, muestra el comportamiento de las reacciones principales de craqueo en función de la velocidad espacial.

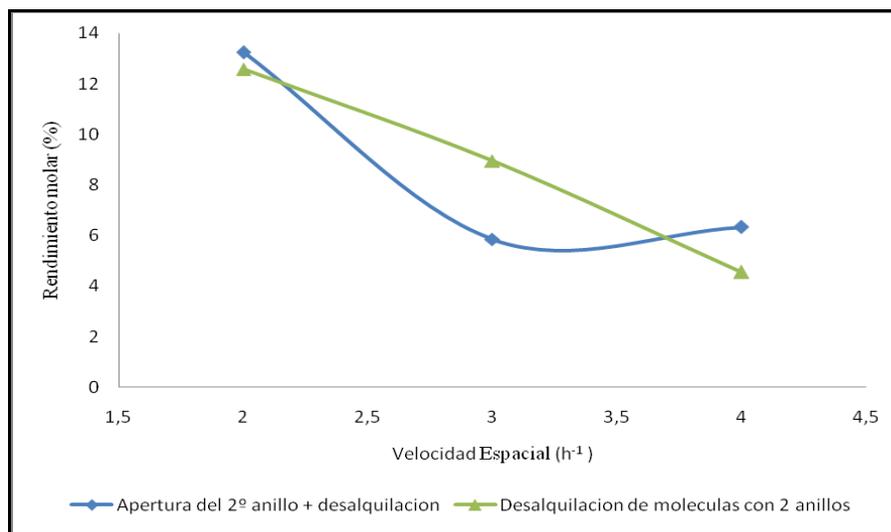


Figura 31. Rendimiento de familias de reacciones de craqueo en función de la velocidad espacial, con presencia de contaminantes en la carga.

Los productos de hidrocraqueo agrupados como apertura del 2° anillo + desalquilación y los agrupados como desalquilación de biaromaticos, presentan rendimientos molares altos, comparados con la apertura del 1° anillo. Los compuestos agrupados como apertura del 1° anillo son los que presentan rendimientos más bajos, lo cual se espera, ya que, para que ocurran el resto de las reacciones de hidrocraqueo estos debe convertirse, bien sea hidrogenándose o craqueándose.

La apertura del 2° anillo + desalquilación (formación de alquil compuestos) disminuye al incrementarse la velocidad espacial. Se requiere mayor tiempo de contacto para que éstos se formen. De los resultados se evidenció que a valores de velocidad espacial pequeños, se favorece el craqueo (mayor tiempo de contacto), ya que las moléculas pueden migrar del sitio hidrogenante al sitio craqueante del catalizador.

En general se puede concluir que los productos hidrogenados se consumen en las reacciones de hidrocraqueo.

Para estimar la vía principal de reacción del hidrocraqueo de antraceno se efectuaron relaciones entre los productos hidrogenados y craqueados obtenidos en la transformación del antraceno. Dichas relaciones molares vienen dadas de la siguiente manera:

- Primera Hidrogenación:

$$Rel. N^{\circ}1 = \frac{9,10 \text{ Dihidro} - \text{antraceno}}{\text{Antraceno}}$$

$$Rel. N^{\circ}2 = \frac{\text{tetrahidro} - \text{antraceno}}{\text{Antraceno}}$$

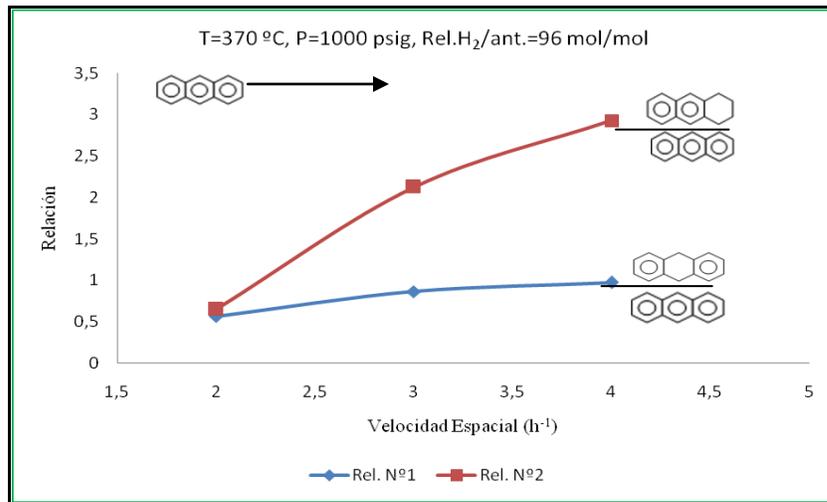


Figura 32. Primera hidrogenación del antraceno.

La Figura 32 muestra la relación del antraceno y la primera hidrogenación, partiendo del antraceno, el cual puede tomar dos vías para su transformación, puede hidrogenar el anillo terminal (Rel. N°2) o bien puede hidrogenarse el anillo central (Rel. N°1), quedando en evidencia que la molécula de antraceno se hidrogena primero en un anillo terminal antes de hidrogenarse en el centro. Esta tendencia de reacción de hidrogenación ha sido reportada por varios autores en la literatura, por ejemplo Girgis y Gates (1994), quienes estudiaron la hidrogenación de HAP's.

- Segunda Hidrogenación:

$$Rel.N^{\circ}3 = \frac{12344a1010a \text{ Octahidro - antraceno}}{\text{Tetrahidro - antraceno}}$$

$$Rel.N^{\circ}4 = \frac{\text{Octahidro - antraceno}}{\text{Tetrahidro - antraceno}}$$

$$Rel.N^{\circ}5 = \frac{\text{Butil Naftaleno}}{\text{Tetrahidro - antraceno}}$$

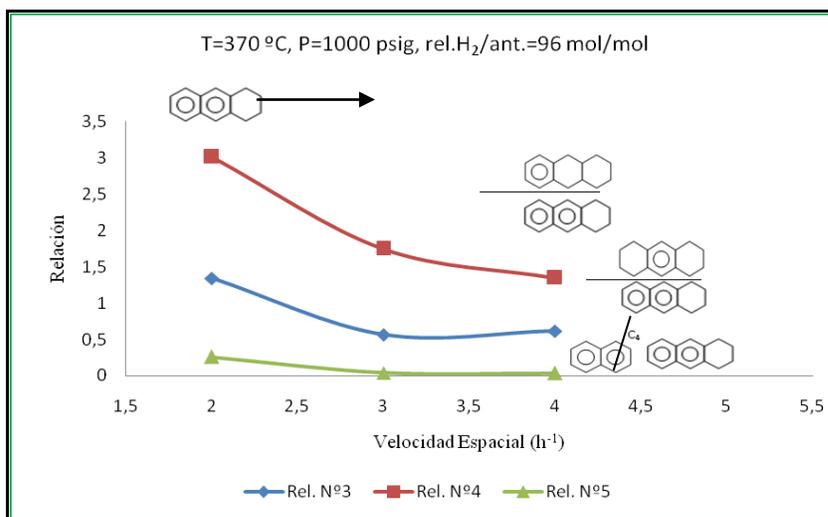


Figura 33. Segunda hidrogenación del antraceno.

Una vez formada la molécula de tetrahidro-antraceno, ésta tiene tres posibles vías para transformarse (ver figura 33). Se observó que el tetrahidro-antraceno se hidrogena en el segundo anillo (anillo central) relación N°4, presentando mayor concentración de octahidro-antraceno con respecto al 1,2,3,4,10-Octahidro-antraceno y al butil-naftaleno.

- Tercera Hidrogenación:

$$Rel.N^{\circ}6 = \frac{Perhidro - antraceno}{Octahidro - antraceno}$$

$$Rel.N^{\circ}7 = \frac{n - butil tetrahidro - naftaleno}{Octahidro - antraceno}$$

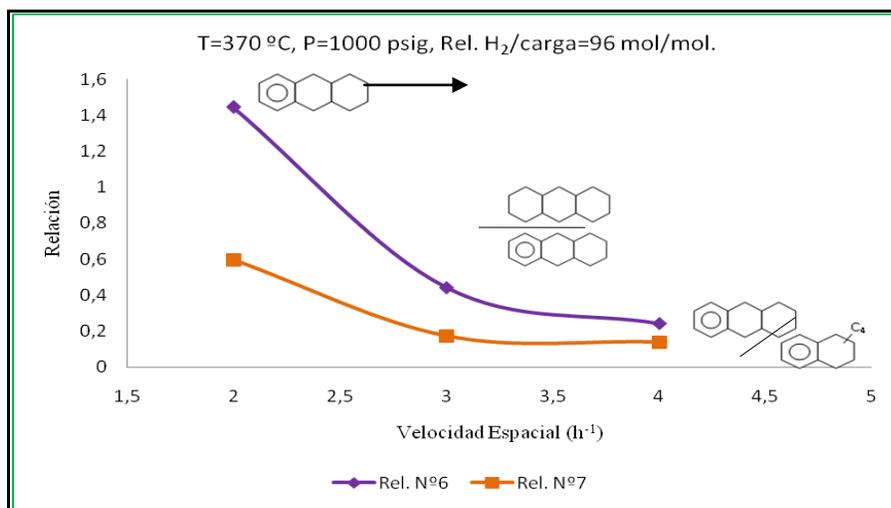


Figura 34. Tercera Hidrogenación Vs. Craqueo del antraceno.

Una vez formado el octahidro-antraceno, éste puede tomar dos vías de reacción para su transformación, puede hidrogenarse por completo (Rel. N° 6, Figura 34) ó puede abrir un anillo terminal hidrogenado (Rel. N° 7). De los resultados se observó que la molecular de octahidro-antraceno se hidrogena completamente antes de craquearse en un anillo del extremo.

Partiendo de la suposición de que no todo el 1,2,3,4 Tetrahidro-antraceno se hidrogena, si no que parte de éste se craquea para formar butil naftaleno(ver Figura 35), se plantean las relaciones para estimar la vía principal de reacción de craqueo a partir de dicho compuesto.

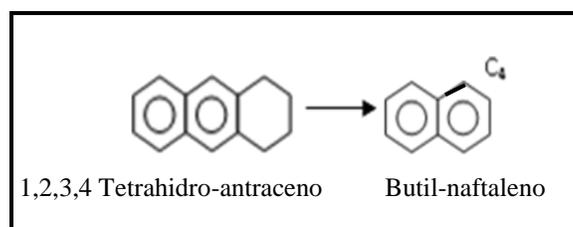


Figura 35. Craqueo del 1,2,3,4 Tetrahidro-antraceno.

$$\text{Rel. N}^{\circ}8 = \frac{2 - \text{Etil} - \text{Naftaleno}}{\text{Butil Naftaleno}}$$

$$\text{Rel. N}^{\circ}9 = \frac{n - \text{butil tetrahidro} - \text{naftaleno}}{\text{Butil Naftaleno}}$$

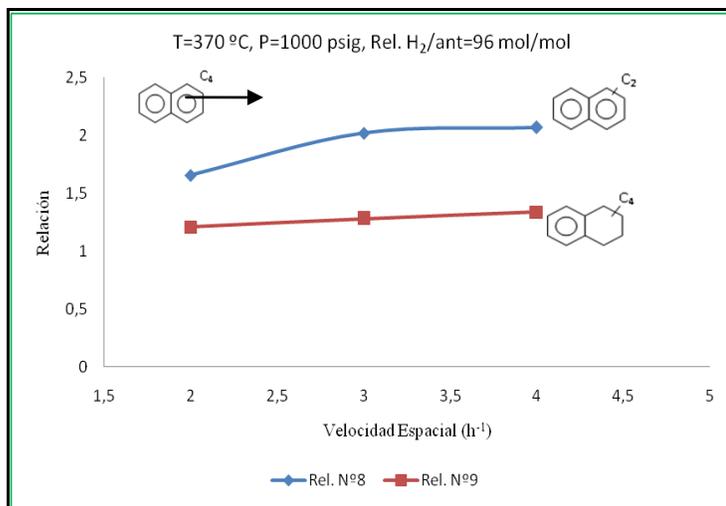


Figura 36. Vías de reacción del hidro craqueo de butil naftaleno.

Una vez formado el butil naftaleno, este se craquea para formar etil-naftaleno o n-butil tetrahidronaftaleno, siendo el etil-naftaleno el producto de craqueo que presenta mayor concentración, por lo que se asume que esta es la vía que toma el butil naftaleno. En la Figura 37 se muestra el mecanismo de reacción para el hidro craqueo de butil-naftaleno.

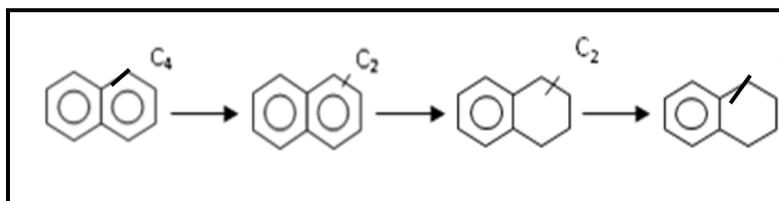


Figura 37. Hidro craqueo de butil naftaleno.

Una vez formado el etil-naftaleno éste se hidrogena y luego craquea para formar una tetralina alquilada.

En la Figura 38 se muestra las dos posibles vías de reacción para el craqueo de alquil tetralina.

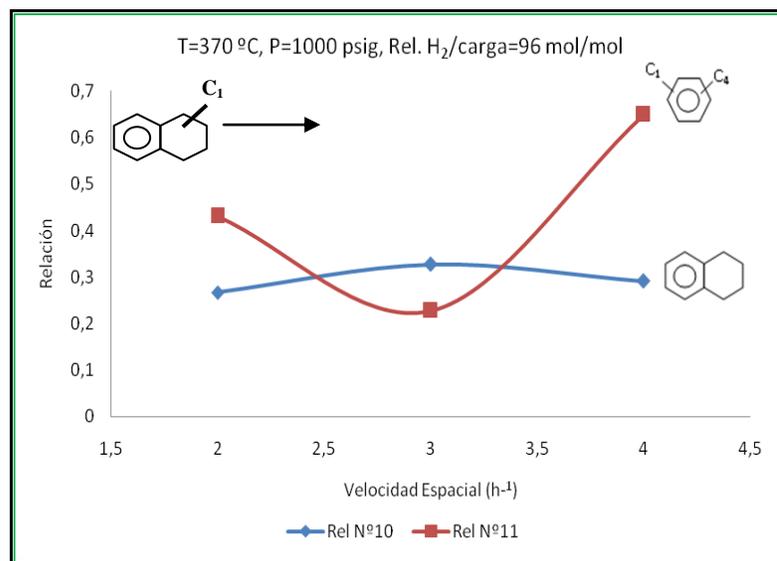


Figura 38. Vía de hidrocrqueo Alquil tetralina.

Finalmente la alquil tetralina, puede desalquilarse para formar tetralina o craquearse para formar metil butil-benceno, siendo esta última vía de reacción la que se toma como vía principal.

En la Figura 39, se muestra las posibles vías de reacción para el craqueo del metil butil benceno, donde se evidencia que el metil butil benceno se craquea para formar o-xileno, siendo éste un producto final de la reacción. Todos los compuestos más ligeros que el tolueno se consideraron como productos de tolueno, y no como productos secundarios de la conversión de antraceno. Esta suposición se realizó teniendo en cuenta la alta concentración inicial de tolueno en la alimentación (99%), razón por la cual no se toman en cuenta para el análisis de los resultados.

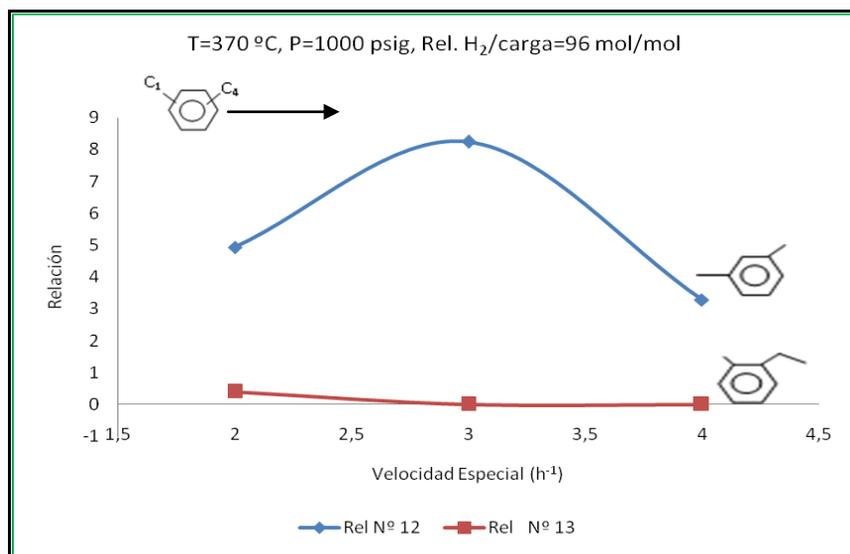


Figura 39. Craqueo de metil butil benceno.

La combinación de lo expuesto anteriormente, permite realizar la propuesta de un mecanismo global de reacción para el hidro craqueo de antraceno, el cual se muestra en la Figura 40. La vía principal que toma la reacción de hidrogenación se resalta con color azul y la vía principal de hidro craqueo se resalta con color rojo.

CAPITULO V: CONCLUSIONES

Como se dijo anteriormente, el objetivo del presente Trabajo Especial de Grado es determinar la reactividad y el mecanismo general de reacción del hidrocraqueo de antraceno usando un catalizador sulfurado de cobalto-molibdeno soportado sobre zeolita-alúmina, con presencia y ausencia de contaminantes en la carga. Con los resultados experimentales obtenidos se llegó a las conclusiones que se presentan en el próximo capítulo.

1. Se encontró un efecto inhibitorio de los contaminantes en la actividad craqueante del catalizador sulfurado Co-Mo/ zeolita- Al_2O_3 .
2. La velocidad global de reacción del antraceno no se ve afectada por la presencia de contaminantes, pero no así la selectividad de sus productos.
3. El mecanismo de reacción está controlado por los parámetros operacionales (temperatura y velocidad espacial) los cuales afectan la vía principal de reacción.
4. Se demostró que el mecanismo de reacción del hidrocraqueo del antraceno en catalizadores sulfurados de Co-Mo/zeolita- Al_2O_3 , está concretado mediante la hidrogenación sucesiva del primer y segundo anillo aromático para luego tanto el intermediario de la hidrogenación del primer anillo, como el intermediario del segundo anillo van hacia la formación de productos de craqueo de naftaleno y tetralina, en las condiciones de operación estudiadas.

Recomendaciones para trabajos futuros.

El análisis de los resultados y la experiencia adquirida durante la ejecución de este Trabajo Especial de Grado, permitió identificar los siguientes aspectos como recomendaciones para futuros trabajos en esta área:

1. Se recomienda trabajar con un porcentaje mayor de antraceno, lo cual implica buscar otro solvente diferente al tolueno.
2. Evaluar la actividad del catalizador con tolueno, después de la estabilización del catalizador para determinar si hay conversión del tolueno y por lo tanto competencia en la absorción del tolueno versus la absorción del antraceno.
3. Para el estudio del mecanismo de reacción, se recomienda trabajar a velocidades espaciales mayores que permitan identificar productos primarios de la reacción.

BIBLIOGRAFIA

- Ancheyta, J., Sanchez, S. y Rodriguez, M.A. (2005) Kinetic Modelling of Hydrocracking of Heavy Oil Fractions: A review. *Catalysis Today* [Revista en línea]. Disponible: 10.1016/j.cattod.2005.08.015 [Consulta: Enero 2012]
- Castro, José, (2009) Hydrocracking of Polinuclear Aromatic Hydrocarbons. Trabajo especial de grado, no publicado. Department of Chemical Engineering and Chemical Technology Imperial College London. London SW7 2AZ, UK.
- Castro, José (2001) Estudio del Catalizador y del Proceso para la Hidroisomerización de Naftas Provenientes de Procesos de Conversión. Tesis de pregrado. Universidad Central de Venezuela
- Clar, E. (1964) *Polycyclic Hydrocarbons. Volume 1*. London, Academic Press.
- Fogler, H.Scott. (2001). *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. 3era ed. México. 1000 p.
- Frye, C. G. (1962) Equilibrium in the Hydrogenation of Polycyclic Aromatics. *Journal of Chemical and Engineering Data* [Revista en línea],592-595.
- Frye, C. G. and Weitkamp, W. A. (1962) Equilibrium Hydrogenations of Multi-Ring Aromatics. *Journal of Chemical and Engineering Data* (Revista en línea), 372-376.
- Furimsky, E. (2007) *Catalysts for Upgrading Heavy Petroleum Feeds*. Volume 169 (Studies in surface science and catalysis). Amsterdam, Elsevier Science.
- Furimsky, E. and Massoth, F. (1999) Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today* [Revista en línea], 381-495. Disponible: 10.1016/S0920-5861(99)00096-6 [Consulta: Enero 2012]
- Girgis, M. J. and Gates, B. C. (1994) Catalytic Hydroprocessing of Simulated Heavy Coal Liquids. 1. Reactivities of Aromatic Hydrocarbons and Sulfur and Oxygen Heterocyclic Compounds. *Industrial and Engineering Research* [Revista en línea], 1098-1106.

- Haynes, H. W., Parcher, J. F. and Helmer, N. E. (1983) Hydrocracking Polycyclic Hydrocarbons over a Dual-Functional Zeolite (Faujasite)-Based Catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* [Revista en línea], 401-409.
- Korre, S. C. and Klein, M. T. (1997) Hydrocracking of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Development of Rate Laws through Inhibition Studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research* [Revista en línea], 2041-2050.
- Korre, S. C., Klein, M. T. And Quann, R. J. (1995) Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Hydrogenation. 1. Experimental Reactions Pathways and Kinetics. *Industrial and Engineering Research* [Revista en línea],101-117.
- Lee, M. L., Novotny, M. V. & Bartle, K. D. (1981) *Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds*. New York, Academic Press.
- Lemberon, J. L. and Guisnet, M. (1984) Phenanthrene Hydroconversion as a Potential Test Reaction for the Hydrogenating and Cracking Properties of Coal Hydroliquefaction Catalysts. *Applied Catalysis* [Revista en línea] 181-192.
- Luch, A. (2005) *The Carcinogenic Effects of Polycyclic Aromatics Hydrocarbons*. London, Imperial College Press.
- Mohanty, S., Kunzru, D., Saraf, D. N. (1990) Hydrocracking: a review. *Fuel* [Revista en línea], 1467-1473. Disponible:10.1016/0016-2361(90)90192-S [Consulta Agosto 2011].
- Nakatsuji, Y., Kubo, T., Nomura, M. and Kikkawa, S. (1978) The Hydrocracking of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons over Molten Salt Catalysts. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* [Revista en línea], 618-624.
- OPEC, Organization of the Petroleum Exporting Countries (2008) World Oil Outlook 2008. Vienna, OPEC secretariat.
- Parkash, S. (2003) Refining Process Handbook. New York, Gulf Professional Publishing.
- Perego, C y Peratello, S. (1999). *Experimental methods in catalytic kinetics*. Catalysis Today: 52, 133-145.
- Qader, S. A., and Hill, G. R. (1972) Development of Catalyst for the Hydrocracking of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *163th National Meeting, ACS, Division of Fuel Chemistry, Preprints* [Revista en línea], 93-106.
- Qader, S. A., Mcomber, D. B. and Wiser, W. H. (1973) Evaluation of Mordenite Catalysts for Phenanthrene Hydrocracking. *165th National Meeting, ACS, Division of Fuel Chemistry, Preprints* [Revista en línea] 18 (4), 127-137.

- Rana, M. S., Samano, V., Ancheyta, J. and Diaz, J. A. (2007) A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel* [Revista en línea], 1216-1231. Disponible: 10.1016/j.fuel.2006.08.004 [Consulta Septiembre 2011]
- Sato, K., Iwata, Y., Miki, Y. and Shimada, H. (1999) Hydrocracking of Tetralin over NiW/USY Zeolite Catalysts: For the Improvement of Heavy-Oil Upgrading Catalysts. *Journal of Catalysis* [Revista en línea], 45-56.
- Scherzer, J. and Gruia, A. J. (1996) Hydrocracking Science and Technology. New York, Marcel Dekker, Inc.
- Valavarasu, G., Bhaskar, M. and Balaraman, K. S. (2003) Mild Hydrocracking – A Review of the Process, Catalyst, Reactions, Kinetics, and Advantages, *Petroleum Science and Technology* [Revista en línea], 1185-1205. Disponible: 10.1081/LFT-120017883 [Consulta Julio del 2011].
- Yamada, S., Oba, M. and Miki, Y. (1977) Hydrocracking of Tetralin on Supported Nickel-Tungsten Catalysts. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* [Revista en línea], 79-82.
- Zhang, S., Liu, D., Deng, W. and Que, G. (2007) A Review of Slurry-Phase Hydrocracking Heavy Oil Technology, *Energy & Fuels* [Revista en línea], 3057-3062. Disponible: 10.1021/ef700253f [Consulta Julio 2011].

APENDICE

Apéndice A. Reporte de resultados análisis de CG de la alimentación.

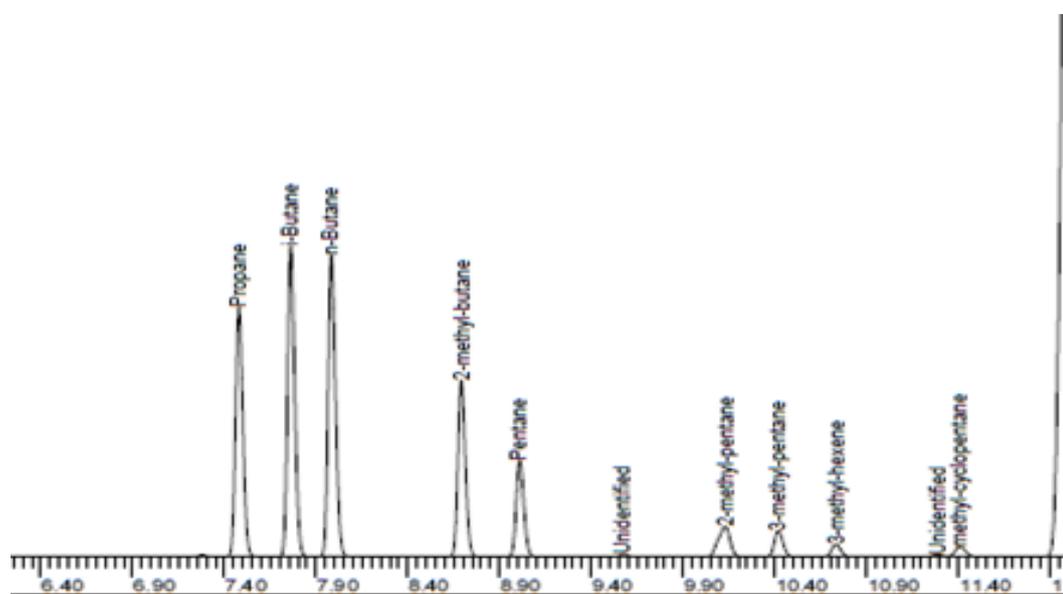
Apéndice A.1. Reporte de CG de la alimentación 1

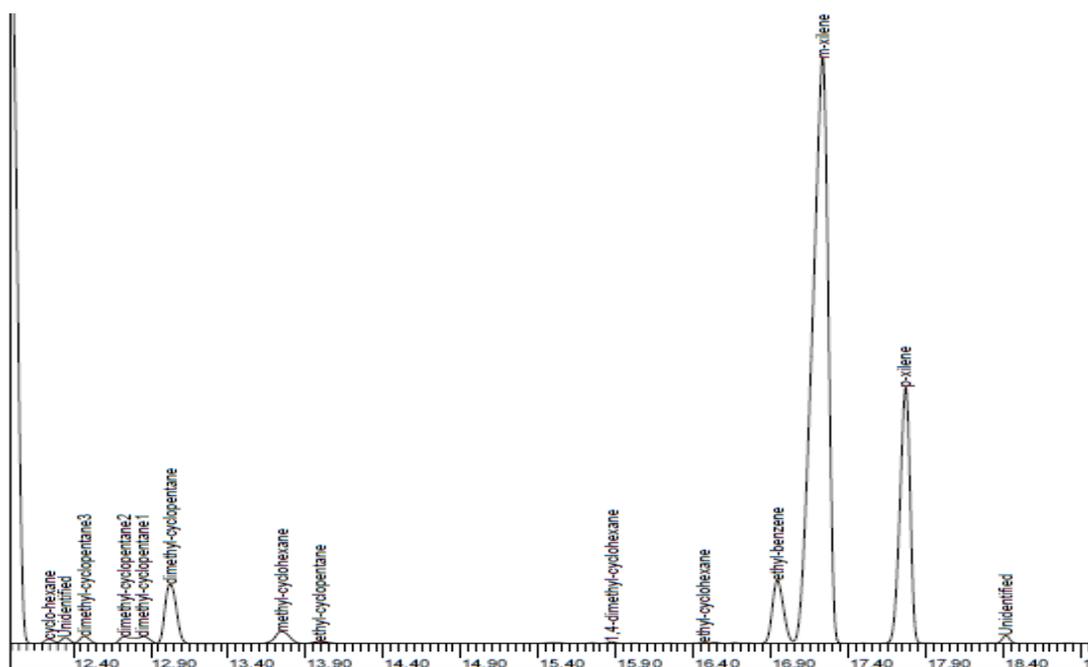
Hydrocarbon Expert V4.12		Fri Jan 20 14:32:06 2012		Página 1				
Ficha: C:\Chem32\2\DATA\091211\SIG1000004.D\SIG1000004_FID1_A.CDF				09-Dec-11, 07:08:08				
Muestra: C081211				Operador: Andreina				
Parámetro: C:\Program Files\separationsystems\HCE4\ANDRE ANT								
LIMS Id:								
Lista de Compuestos								
PC#	Tiempo	IR	Grupo	Compuesto	%Peso	%Vol	%Mol	Area
1	9.153	514.07	I5	2-methyl-butane	0.547	0.547	1.331	62.019
2	17.101	822.16	A8	m-xilene	0.351	0.351	0.580	39.761
3	24.958	991.66	A11	1234-tetrahydro-6-methyl-napht	2.156	2.156	2.589	244.524
4	34.748	1140.05	A14	phenanthrene	1.308	1.308	1.288	148.363
5	35.053	1143.96	A14	anthracene	95.639	95.639	94.211	10848.552

Apéndice A.2. Reporte de CG de la alimentación 2

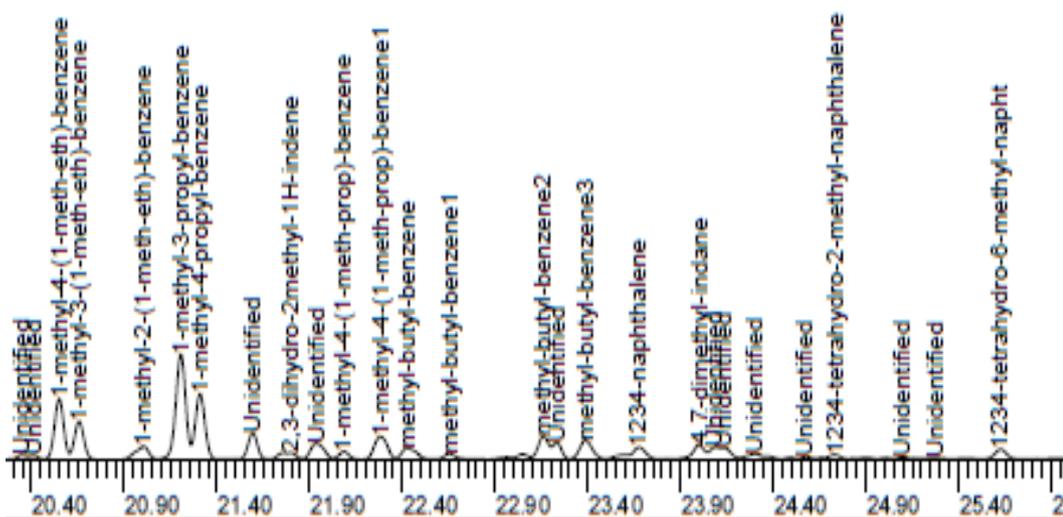
Hydrocarbon Expert V4.12		Fri Jan 20 14:47:31 2012		Página 1				
Ficha: C:\Chem32\2\DATA\160112\SIG1000005.D\SIG1000005_FID1_A.CDF				16-Jan-12, 14:09:25				
Muestra: C130112				Operador: Rosa				
Parámetro: C:\Program Files\separationsystems\HCE4\ANDRE ANT								
LIMS Id:								
Lista de Compuestos								
PC#	Tiempo	IR	Grupo	Compuesto	%Peso	%Vol	%Mol	Area
1	24.948	991.48	A11	1234-tetrahydro-6-methyl-napht	0.789	0.789	0.960	82.299
2	34.742	1139.97	A14	phenanthrene	1.426	1.426	1.423	148.729
3	35.038	1143.77	A14	anthracene	97.785	97.785	97.616	10199.341

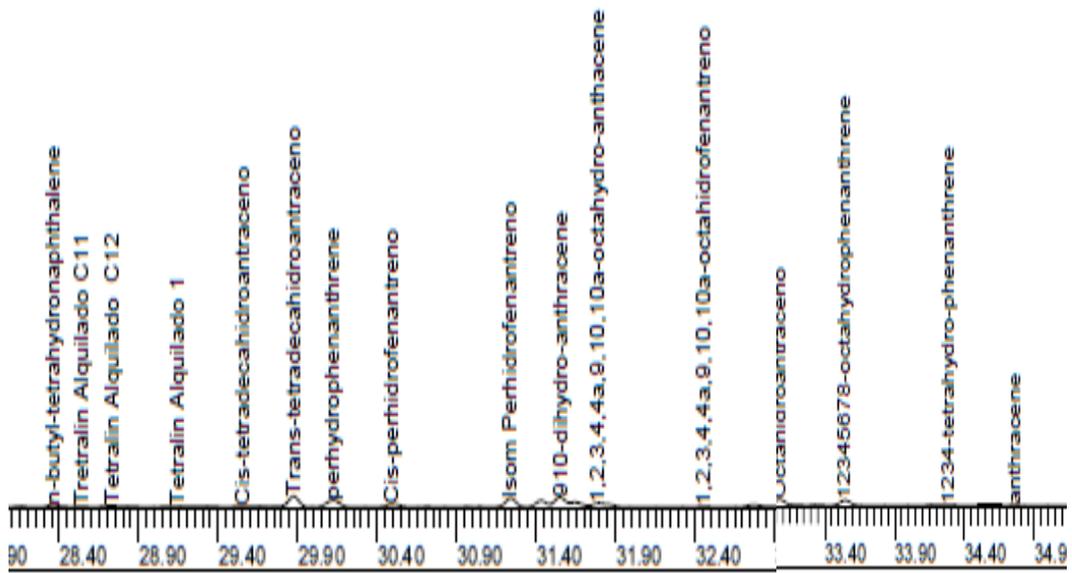
Apéndice B. Cromatograma de referencia “huella”





Apéndice B. Cromatograma de referencia “huella” (continuación)





Apéndice C. Reporte de resultados análisis de CG del punto de retorno

Apéndice C .1. Punto de Retorno N° 1

Ficha: C:\Chem32\2\DATA\131211\SIG1000004.D\SIG1000004_FID1_A.CDF
 Muestra: PBE23C4B3
 Parámetro: C:\Program Files\separationsystems\HCE4\ANDRE ANT
 LIMS Id:

14-Dec-11, 09:07:28
 Operador: Andreina

Lista de Compuestos

PC#	Tiempo	IR	Grupo	Compuesto	%Peso	%Vol	%Mol	Area
1	7.499	300.00	P3	Propane	0.772	0.761	2.980	79.126
2	7.783	357.00	I4	i-Butane	1.518	2.688	4.445	153.261
3	8.003	400.00	P4	n-Butane	0.320	0.545	0.936	32.279
4	8.708	470.34	I5	2-methyl-butane	0.001	0.001	0.002	0.092
5	10.732	613.35	O7	3-methyl-hexene	0.321	0.316	0.556	32.895
6	11.406	641.09	N6	methyl-cyclopentane	1.366	1.347	2.762	139.983
7	17.093	825.29	A8	m-xilene	0.688	0.677	1.099	70.319
8	17.420	833.93	A8	p-xilene	0.349	0.344	0.559	35.770
9	18.784	868.26	?	Unidentified	0.630	0.621	0.892	80.708
10	21.166	922.62	A10	1-methyl-3-propyl-benzene	0.001	0.001	0.002	0.133
11	23.650	973.15	A10	1234-naphthalene	0.331	0.327	0.426	33.961
12	26.049	1017.15	A11	1234-tetrahydro-5-methyl-naphthalene	0.318	0.313	0.369	32.546
13	27.909	1048.56	A12	2-ethyl-naphthalene	0.481	0.474	0.524	49.297
14	28.082	1051.36	?	Unidentified	0.267	0.264	0.291	34.260
15	28.336	1055.46	?	Unidentified	0.320	0.315	0.289	40.952
16	28.545	1058.81	A14	n-butyl-tetrahydronaphthalene	0.854	0.842	0.772	87.552
17	28.714	1061.50	?	Unidentified	1.464	1.443	1.323	187.548
18	28.933	1064.95	?	Unidentified	0.361	0.356	0.326	46.250
19	29.214	1069.37	A14	Tetralin Alquilado C12	1.917	1.890	1.732	196.455
20	29.387	1072.05	A14	Tetralin Alquilado 1	2.772	2.733	2.504	284.036
21	29.556	1074.66	A14	Cis-tetradecahidroantraceno	0.000	0.000	0.000	397.811
22	29.874	1079.54	A14	perhydrophenanthrene isom3	19.053	18.783	16.851	1952.289
23	30.109	1083.11	A14	perhydrophenanthrene	7.780	7.670	6.881	797.191
24	30.494	1088.89	A14	Cis-perhidrofenantreno	13.836	13.640	12.237	1417.730
25	30.711	1092.12	?	Unidentified	0.857	0.844	0.758	109.718
26	30.953	1095.70	A14	perhydroantracene isom	1.604	1.582	1.419	164.394
27	31.442	1102.82	?	Unidentified	0.688	0.678	0.721	88.061
28	31.638	1105.65	A14	910-dihydro-anthracene	6.578	6.485	6.205	674.010
29	31.783	1107.75	A14	1234910-octahydro-anthacene	3.363	3.316	3.071	344.626
30	32.761	1121.54	?	Unidentified	0.734	0.724	0.692	94.007
31	33.082	1125.98	A14	Octahidroantraceno	16.097	15.869	15.186	1649.438
32	33.547	1132.33	A14	12345678-octahydrophenanthrene	11.054	10.898	10.092	1132.698
33	34.279	1142.17	A14	1234-tetrahydro-phenanthrene	2.542	2.508	2.371	260.432
34	34.752	1148.41	A14	anthracene	0.763	0.752	0.728	78.150

Apéndice C.2. Punto de Retorno N° 2

Ficha: C:\Chem32\2\DATA\291211\SIG1000002.D\SIG1000002_FID1_A.CDF

29-Dec-11, 08:24:46

Muestra: PBE24C4B3

Operador: Andreina

Parámetro: C:\Program Files\separationsystems\HCE4\ANDRE ANT

LIMS Id:

Lista de Compuestos

PC#	Tiempo	IR	Grupo	Compuesto	%Peso	%Vol	%Mol	Area
1	7.499	300.00	P3	Propane	0.443	0.441	1.776	42.475
2	7.783	361.27	I4	i-Butane	0.769	1.372	2.338	72.604
3	11.410	640.73	N6	methyl-cyclopentane	1.547	1.538	3.248	148.258
4	17.423	830.51	A8	m-xilene	0.374	0.372	0.623	35.878
5	18.785	864.27	?	Unidentified	0.402	0.400	0.591	48.174
6	26.047	1010.81	A11	1234-tetrahydro-5-methyl-naphthalene	0.380	0.378	0.459	36.407
7	26.683	1021.64	A12	cyclohexyl-benzene	0.368	0.365	0.405	35.220
8	27.903	1041.67	A12	2-ethyl-naphthalene	0.388	0.386	0.439	37.207
9	28.329	1048.48	A14	n-butyl-tetrahydronaphthalene	0.324	0.322	0.304	31.045
10	28.539	1051.79	?	Unidentified	0.462	0.459	0.433	55.327
11	28.708	1054.44	A14	Tetralin Alquilado C11	1.299	1.291	1.218	124.430
12	28.928	1057.86	?	Unidentified	0.251	0.250	0.236	30.091
13	29.380	1064.81	A14	Tetralin Alquilado 1	2.318	2.304	2.174	222.107
14	29.551	1067.41	A14	Cis-tetradecahidroantraceno	0.000	0.000	0.000	318.234
15	29.868	1072.20	A14	perhydrophenanthrene isom3	18.651	18.538	17.126	1786.882
16	30.103	1075.70	A14	perhydrophenanthrene	6.280	6.242	5.766	601.648
17	30.488	1081.40	A14	Cis-perhidrofenantreno	13.438	13.356	12.339	1287.405
18	30.705	1084.59	?	Unidentified	0.715	0.711	0.657	85.677
19	30.947	1088.10	A14	perhidroantracene isom	1.352	1.344	1.241	129.524
20	31.438	1095.16	?	Unidentified	0.642	0.638	0.589	76.856
21	31.632	1097.93	A14	910-dihydro-anthracene	8.207	8.157	8.038	786.289
22	31.781	1100.03	A14	1234910-octahydro-anthacene	4.703	4.674	4.458	450.557
23	32.756	1113.57	?	Unidentified	0.786	0.782	0.770	94.172
24	33.078	1117.97	A14	Octahidroantraceno	19.188	19.071	18.793	1838.291
25	33.541	1124.19	A14	12345678-octahydrophenanthrene	10.864	10.798	10.298	1040.863
26	34.161	1132.41	?	Unidentified	2.794	2.777	2.707	334.631
27	34.274	1133.89	A14	1234-tetrahydro-phenanthrene	2.349	2.335	2.276	225.087
28	34.744	1140.00	A14	anthracene	0.704	0.699	0.697	67.425

Apéndice D. Lista de productos obtenidos variando la temperatura.

Apéndice D.1. Productos sin presencia de contaminantes en la carga.
Condiciones de Operación: LHSV=2 h⁻¹, P=1000 psig, Rel H₂/Ant=96 mol/mol

Compuestos	350 °C	360 °C	370 °C	390 °C
m-xileno	4,336	4,048	4,470	10,910
p-xileno	1,092	0,999	1,129	3,007
1-etil-4-metil benceno	2,005	2,592	2,971	5,658
1-etil-3-metil benceno	0,516	0,813	0,905	1,730
1-metil-4-(1-metil-etil)-benceno	2,707	3,550	3,874	4,666
1-metil-3-(1-metil-etil)-benceno	1,649	1,791	1,867	1,900
1-metil-2-(1-metil-etil)-benceno	0,377	0,573	0,722	1,121
1-methyl-3-propil-benceno	4,613	6,512	7,380	9,692
1-methyl-4-propil-benceno	1,907	2,590	2,928	3,697
1-methyl-4-(metil-prop)-benzene 1	0,735	1,009	1,116	1,633
Metil-butyl-benceno	0,554	0,662	0,700	0,862
Metil-butyl-benceno 2	0,608	0,692	0,726	0,740
Metil-butyl-benceno 3	0,432	0,403	0,571	0,760
1,2,3,4 naftaleno	0,917	1,431	1,828	2,453
4,7-demetil-Indano		0,356	0,375	0,506
1,2,3,4-tetrahidro-2-metil naftaleno				0,335
1,2,3,4-tetrahidro-6-metil naftaleno	0,436	0,657	0,812	0,835
ciclohexil benceno				0,264
2-ethyl-naphthalene	1,152	1,384	1,239	0,751
Butil naftaleno	0,821	1,075	0,979	0,629
n-butyl-tetrahydronaphthalene	0,886	1,188	1,041	0,576
Tetralin Alquilado C11	1,662	2,009	1,723	1,025
Tetralin Alquilado C12	2,597	3,145	2,809	1,637
Tetralin Alquilado 1	2,780	3,148	2,703	1,510
Cis-tetradecahidroantraceno	3,669	3,805	3,347	1,918
trans-tetradecahidroantraceno	11,685	10,285	9,079	4,093
Perhidro-fenantreno	5,839	6,475	5,827	2,566
cis-perhidrofenantreno	8,107	6,889	5,908	2,531
Iso-perhidro-fenentreno	0,273	0,443	0,220	0,392
fluoreno	0,407	0,667	0,836	1,074
9,10-Dihidro-antraceno	6,142	3,097	3,094	2,192
2,2-dimetil bifenil		1,423	1,369	1,320
1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahidro-antraceno	2,775	0,716	0,663	0,209
1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahidro-fenantreno	2,254	1,683	2,935	1,111
Octahidroantraceno	9,915	6,525	6,270	4,746
12345678-octahidro-fenantreno	5,519	4,371	4,037	2,714
1234-tetrahydro-antraceno	1,620	2,279	2,422	2,710
1234-tetrahydro-fenantreno	1,190	1,582	2,372	2,902
antraceno	0,421	0	1,725	4,182

Apéndice D.2. Productos con presencia de contaminantes en la carga.

Condiciones de Operación: LHSV=2 h⁻¹, P=1000 psig, Rel H₂/Ant=96 mol/mol

Compuestos	350 °C	360 °C	370 °C	390 °C
m-xileno	0,910	1,860	3,420	6,930
p-xileno		0,660	0,950	1,980
1-ethyl-4-metil-benceno		0,460	1,000	2,730
1-ethyl-3-metil-benceno		0,640		0,780
1-methyl-4-(1-meth-eth)-benzene			1,090	2,630
1-methyl-3-(1-meth-eth)-benzene			0,540	1,130
1-methyl-2-(1-meth-eth)-benzene				0,910
1-methyl-3-propyl-benzene			1,790	5,280
1-methyl-4-propyl-benzene			0,680	2,060
1-methyl-4-(metil-prop)-benzene 1				0,800
Metil-butil-benceno				0,470
Metil-butil-benceno 2				0,320
Metil-butil-benceno 3				0,480
1,2,3,4 tetrahidronaftaleno		1,000	1,530	2,490
4,7-dimetil-Indano				0,330
1,2,3,4-tetrahidro-2-metil naftaleno				0,330
1,2,3,4-tetrahidro-6-metil naftaleno	0,420	0,500	0,610	0,820
2-ethyl-naphthalene		0,550	0,960	0,830
butil naftaleno		0,320	0,580	0,630
n-butyl-tetrahydronaphthalene	0,360	0,410	0,700	0,610
Tetralin Alquilado C11	0,910	0,870	1,400	1,120
Tetralin Alquilado C12	0,980	2,080	3,260	2,230
Tetralin Alquilado 1	1,570	2,340	2,470	1,840
cis-tetradecahidro-antraceno	2,550	3,700	4,420	2,550
trans-tetradecahidro-antraceno	16,740	16,610	16,210	6,640
Perhidro-fenantreno	5,230	8,360	9,530	3,880
Cis-perhidro-antraceno	12,080	12,090	10,610	4,750
Iso-perhidro-fenentreno	1,150	1,240	1,240	0,620
fluoreno	0,840	1,170	0,910	0,750
9,10-Dihidro-antraceno	9,980	6,080	4,300	3,900
2,2 dimetil bifenil		2,660	1,840	2,140
1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-antraceno	4,730	1,220	0,830	0,210
1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-fenantraceno	2,220	0,810	1,470	0,280
Octahidroantraceno	21,980	13,670	9,110	8,810
12345678-octahydro-fenantreno	9,600	8,780	5,690	4,340
1234-tetrahydro-antraceno	3,390	3,150	2,450	4,270
1234-tetrahydro-fenantreno	1,970	2,980	2,470	4,480
antraceno	0,640	1,340	1,340	6,110

Apéndice E. Lista de productos obtenidos variando la Velocidad Espacial con presencia de contaminantes en la carga.

Condiciones de Operación: T=370 °C, P=1000 psig, Rel H₂/Ant=96 mol/mol

Compuestos	4 h ⁻¹	3 h ⁻¹	2 h ⁻¹
m-xileno	1,444	1,878	3,420
p-xileno		0,774	0,950
1-ethyl-4-metil-benceno			1,000
1-methyl-4-(1-meth-eth)-benzene	0,796	0,451	1,090
1-methyl-3-(1-meth-eth)-benzene	0,900		0,540
1-methyl-3-propyl-benzene	1,190	0,635	1,790
1-methyl-4-propyl-benzene	0,516		0,680
1,2,3,4 tetrahidronaftaleno	0,764	0,913	1,530
1,2,3,4-tetrahidro-6-metil naftaleno		0,442	0,610
2-ethyl-naphthalene	0,634	0,579	0,960
butil naftaleno	0,307	0,287	0,580
n-butyl-tetrahydronaphthalene	0,410	0,367	0,700
Tetralin Alquilado C11	0,796	0,756	1,400
Tetralin Alquilado C12	1,332	1,423	3,260
Tetralin Alquilado 1	1,296	1,365	2,470
cis-tetradecahidro-antraceno	2,195	2,659	4,420
trans-tetradecahidro-antraceno	5,718	9,659	16,210
Perhidro-fenantreno	2,497	4,371	9,530
Cis-perhidro-antraceno	4,048	7,001	10,610
Iso-perhidro-fenentreno	0,459	0,688	1,240
fluoreno			0,910
9,10-Dihidro-antraceno	7,105	6,366	4,300
2,2 dimetil bifenil		3,277	1,840
1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-antraceno	4,307	1,366	0,830
1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-fenantraceno	1,692	1,146	1,470
Octahidroantraceno	19,321	17,536	9,110
12345678-octahydro-fenantreno	9,436	9,786	5,690
1234-tetrahydro-antraceno	13,498	8,751	2,450
1234-tetrahydro-fenantreno	7,894	6,915	2,470
antraceno	8,250	5,660	1,340