

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DESARROLLO DE UN MODELO CINÉTICO PARA REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO DE NAFTAS VÍA PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO ATÓMICO GENERADO ELECTROQUÍMICAMENTE.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Suha Saad N.
Para optar al Título
de Ingeniera Química

Caracas, 2012

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DESARROLLO DE UN MODELO CINÉTICO PARA REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO DE NAFTAS VÍA PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO ATÓMICO GENERADO ELECTROQUÍMICAMENTE.

TUTORES ACADÉMICOS: Prof. Andrés Rosales / Prof. Humberto Kum

TUTOR INDUSTRIAL: Ing. Ytalo Dávila

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Suha Saad N.
Para optar al Título
de Ingeniera Química

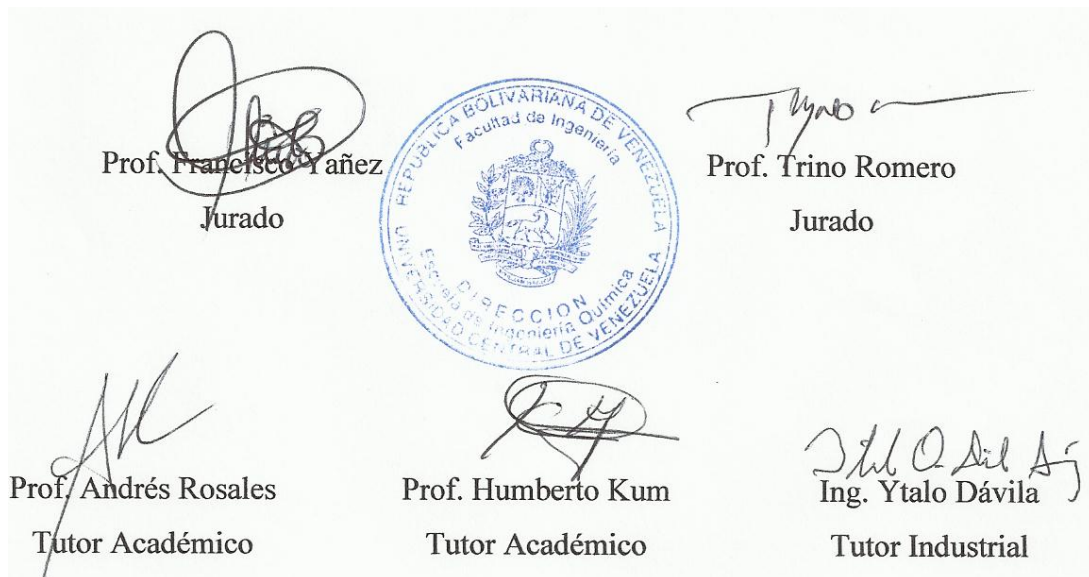
Caracas, 2012

Caracas, junio de 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 Suha Saad, titulado:

“Desarrollo de un Modelo Cinético para reacciones de Hidrotratamiento de naftas vía permeación de hidrógeno atómico generado electroquímicamente”

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



DEDICATORIA

A Dios por ser mi guía y por acompañarme todos los días en todos los momentos de mi vida.

A mi madre, Fadia Nasser por ser mi ejemplo, por brindarme todo el amor, cariño, valor, apoyo y comprensión a lo largo de todos estos años de estudio. A mi padre, Nabil Saad por ser en vida, mi maestro, mi fortaleza, por siempre cuidarme y querer lo mejor para mi, y ahora por cuidarme desde el cielo y porque sé que desde algún lugar está muy contento por mí. A mi hermana, Susana Saad por ser mi amiga, compañera, porque siempre ha estado allí compartiendo cada momento y teniéndome mucha paciencia, y por contar con su apoyo incondicional en todo momento. Gracias por todo su esfuerzo, a ustedes les dedico este logro.

A mi hermana Diana Saad por ser mi amiga, compañera, y por ahora brindarme uno de los más hermosos regalos que es el nacimiento de mi sobrino.

A todos mis amigos que formaron parte de esta bonita etapa, que fueron un gran apoyo durante incansables horas de estudio, y con los que además compartí muy buenos y memorables momentos.

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 de Ingeniería Química y a sus profesores, que aportaron todo su saber y conocimientos para completar esta etapa de mi vida.

A mis tutores: Ing. Ytalo Dávila por toda la asesoría, comprensión y apoyo profesional. Gracias por brindarme la oportunidad de desarrollar este trabajo. Al Prof. Andrés Rosales por toda la guía y colaboración prestada. Al Prof. Humberto Kum por su apoyo incondicional tanto en lo académico como en lo personal, así como por toda la asesoría brindada.

A PDVSA-Intevep y a todas las personas que participaron e hicieron posible este trabajo, en especial a Douglas Castellanos por brindarme todo su apoyo en la Planta. Al grupo de electroquímica, en particular a Zogehil Puentes por su amistad y por toda la confianza que depositó en mí. Al grupo de química analítica por su colaboración en algunos ensayos, en especial a Wilfredo Mendoza por su comprensión y apoyo para la entrega de los resultados. Y a Yleyna, Rosa, Héctor, Evelyn, Andreina, Roberto, Juan Carlos, y a todos aquellos que me hicieron sentir como una más de la familia.

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

Saad N., Suha

**DESARROLLO DE UN MODELO CINÉTICO PARA
REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO DE NAFTAS VÍA
PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO ATÓMICO GENERADO
ELECTROQUÍMICAMENTE**

**Tutores Académicos: Prof. Andrés Rosales / Prof. Humberto Kum. Tutor
Industrial: Ing. Ytalo Dávila. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería.
Escuela de Ingeniería Química. Año 2012, 100 p.**

**Palabras Claves: MEMBRANA DE PALADIO, HIDRÓGENO ATÓMICO,
HIDROTRATAMIENTOS.**

Resumen. La conversión de compuestos azufrados y olefínicos presentes en naftas, ha sido demostrada con la aplicación del hidrotreatmento asistido electroquímicamente; proceso llevado a cabo a condiciones muy poco severas de presión y temperatura, en un reactor que consta de dos compartimientos (uno electroquímico y otro químico), separados por una membrana de paladio (Pd). En el compartimiento electroquímico, el hidrógeno atómico (H^{\bullet}) es generado por electrólisis del agua. Mientras que en el compartimiento químico, ocurre la reacción del heterocompuesto orgánico con el hidrógeno atómico adsorbido sobre Pd. Bajo las condiciones evaluadas, las experiencias de hidrogenación de olefinas mostraron escasa reactividad de estas especies, mientras que los niveles de remoción de azufre alcanzaron hasta un 35%. En vista de lo anterior se presume que el mecanismo de reacción de hidrodesulfuración (HDS) vía reacción sobre paladio y en presencia de H^{\bullet} generado electroquímicamente, ocurre vía desulfuración directa. Por otro lado, se determinó que el modelo cinético que mejor representa este fenómeno de HDS, es aquel que considera como limitante la transferencia de masa del reactivo desde el seno del líquido a la superficie de Pd.

ÍNDICE

| | |
|--|-----|
| ÍNDICE DE TABLAS | xii |
| ÍNDICE DE FIGURAS | xvi |
| LISTA DE ABREVIATURAS | xix |
| | |
| CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN | 1 |
| | |
| CAPÍTULO II. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN | 2 |
| 2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA..... | 2 |
| 2.2. OBJETIVOS..... | 4 |
| 2.2.1. Objetivo general..... | 4 |
| 2.2.2. Objetivos específicos | 4 |
| 2.3. ANTECEDENTES..... | 5 |
| | |
| CAPÍTULO III. MARCO TEÓRICO | 14 |
| 3.1. FUNDAMENTOS DEL HIDROTRATAMIENTO CONVENCIONAL..... | 14 |
| 3.1.1. Objetivos del proceso..... | 14 |
| 3.1.2. Ubicación en la refinería..... | 15 |
| 3.2. FUNDAMENTOS DEL HIDROTRATAMIENTO ASISTIDO ELECTROQUÍMICAMENTE..... | 16 |
| 3.2.1. Generación electroquímica del H [•] adsorbido sobre membranas metálicas | 18 |
| 3.2.2. Permeación del H [•] a través de membranas metálicas..... | 20 |
| 3.2.2.1. Fundamentos del fenómeno de difusión..... | 22 |
| 3.2.2.2. Sistema Paladio-Hidrógeno (Pd-H)..... | 23 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.2.3. Efecto del proceso de paladización | 24 |
| 3.3. PRINCIPIOS DEL DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS | 25 |
| 3.3.1. Investigación exploratoria..... | 25 |
| 3.3.2. Cribado de factores | 25 |
| 3.3.3. Estudio cuantitativo de factores | 26 |
| 3.3.4. Estudio cuantitativo de respuestas | 27 |
| CAPÍTULO IV. MARCO METODOLÓGICO | 28 |
| 4.1. REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE | 28 |
| 4.2. CONOCIMIENTO DE LA INSTALACIÓN EXPERIMENTAL..... | 28 |
| 4.2.1. Modos de operación | 30 |
| 4.2.1.1. Sistema abierto (o de un sólo paso) | 30 |
| 4.2.1.2. Sistema cerrado (o con recirculación total) | 30 |
| 4.2.2. Reactor | 31 |
| 4.2.2.1. Compartimiento químico y electroquímico | 33 |
| 4.2.2.2. Compartimiento de paladizado | 33 |
| 4.3. DEFINICIÓN DE CASO DE ESTUDIO..... | 34 |
| 4.3.1. Selección de modo de operación..... | 34 |
| 4.3.2. Selección de las moléculas modelo de los reactivos | 35 |
| 4.3.3. Selección del solvente | 35 |
| 4.4. IDENTIFICACIÓN DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES | 35 |
| 4.5. SELECCIÓN DE VARIABLES OPERACIONALES | 36 |
| 4.6. DISEÑO DEL PLAN EXPERIMENTAL | 36 |
| 4.7. EJECUCIÓN DEL PLAN EXPERIMENTAL | 38 |
| 4.8. ANÁLISIS DE RESULTADOS | 39 |

| | |
|--|-----------|
| 4.8.1. Caracterización de productos mediante técnicas analíticas..... | 39 |
| 4.8.2. Análisis estadístico | 40 |
| 4.9. ELABORACIÓN Y AJUSTE DE MODELO CINÉTICO..... | 40 |
| 4.9.1. Consideración de modelos cinéticos preliminares | 41 |
| 4.9.2. Discriminación de modelos cinéticos..... | 47 |
| 4.10. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS | 48 |
| 4.11. EVALUACIÓN, Y SELECCIÓN FINAL DEL MODELO CINÉTICO | 49 |
| 4.12. VALIDACIÓN DE RESULTADOS | 49 |
| 4.13.VERIFICACIÓN DE POSIBLES INTERACCIONES ENTRE LAS REACCIONES DE HIDROGENACIÓN E HDS. | 50 |
| 4.14. EVALUACIÓN CON CARGA REAL..... | 50 |
| CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... | 51 |
| 5.1. DEFINICIÓN DEL CASO DE ESTUDIO | 51 |
| 5.1.1. Selección del modo de operación..... | 51 |
| 5.1.2. Selección del reactivo..... | 54 |
| 5.1.3. Selección del solvente | 55 |
| 5.2. SELECCIÓN DE VARIABLES OPERACIONALES | 56 |
| 5.2.1. Variables seleccionadas..... | 56 |
| 5.2.2. Variables descartadas | 57 |
| 5.3. DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS..... | 61 |
| 5.4. DISCRIMINACIÓN DE MODELOS CINÉTICOS..... | 66 |
| 5.4.1. Discriminación preliminar..... | 66 |
| 5.4.2. Discriminación final..... | 74 |
| 5.5. VALIDACIÓN CRUZADA | 79 |

| | |
|---|-----------|
| 5.6. VERIFICACIÓN DE POSIBLES INTERACCIONES ENTRE LAS REACCIONES DE HIDROGENACIÓN E HIDRODESULFURACIÓN ... | 81 |
| 5.7. EVALUACIÓN CON CARGA REAL..... | 83 |
| 5.8. EXPERIENCIAS ADICIONALES Y COMPLEMENTARIAS | 84 |
| 5.8.1. Experiencias empleando 3-metil tiofeno como molécula azufrada..... | 84 |
| 5.8.2. Experiencias empleando n-heptano como solvente..... | 86 |
| 5.8.3. Evaluación de la posibilidad de que el hidrotratamiento vía permeación de hidrógeno, se trate de un fenómeno de adsorción física, y no de reacción química. | 88 |
| 5.8.4. Efecto de la Temperatura en las reacciones de HDS..... | 89 |
| CAPITULO VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 91 |
| 6.1. Conclusiones | 91 |
| 6.2. Recomendaciones | 93 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 95 |
| Apéndice A. Fundamentos del Hidrotratamiento Convencional. | 98 |
| Apéndice B. Estudio cuantitativo de respuestas (Aproximación de Lenth) | 103 |
| Apéndice C. Balances de masa en el sistema..... | 107 |
| Apéndice D. Modelo Mecanicista..... | 114 |
| Apéndice E. Modelo de difusión con reacción química. | 120 |
| Apéndice F. Aplicación de primera ley de Faraday sobre la electrólisis del agua.. | 125 |
| Apéndice G. Repetibilidad de varios de los experimentos estudiados en el presente Trabajo Especial de Grado. | 126 |

| | |
|--|-----|
| Apéndice H. Cromatogramas de una carga y de su producto de reacción, empleando tiofeno como molécula modelo, y nafta hidrotratada como solvente. | 128 |
| Apéndice I. Discriminación de modelos cinéticos. | 129 |
| Apéndice J. Modelo Cinético en función del número de Reynolds. | 131 |
| Apéndice K. Análisis de compuestos azufrados por cromatografía de gases y quimiluminiscencia, para la carga real de nafta a reformación. | 132 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla N° 3.1. Ventajas y Desventajas de las matrices de experimentos factoriales completas. | 26 |
| Tabla N° 3.2. Ventajas y Desventajas de las matrices de experimentos factoriales fraccionados. | 27 |
| Tabla N° 4.1. Variables consideradas del proceso de hidrotratamiento de naftas vía permeación de hidrógeno atómico generado electroquímicamente. | 36 |
| Tabla N° 4.2. Dominio experimental de la matriz de experimentos, para la jerarquización de las variables operacionales según su impacto sobre la conversión. | 37 |
| Tabla N° 4.3. Matriz de experimentos para la jerarquización de las variables operacionales según su impacto sobre la conversión. | 38 |
| Tabla N° 4.4. Normas ASTM de los análisis empleados en el presente TEG. | 40 |
| Tabla N° 4.5. Dominio experimental de la matriz de diseño experimental extendido. | 49 |
| Tabla N° 4.6. Matriz de experimentos del diseño experimental extendido. | 49 |
| Tabla N° 5.1. Ventajas y Desventajas de los modos de operación de un sólo paso o con recirculación total, del sistema de reacción empleado para las pruebas de hidrosulfuración y saturación vía permeación de hidrógeno. | 52 |
| Tabla N° 5.2. Propiedades físicas del tiofeno. | 54 |
| Tabla N° 5.3. Propiedades físicas del 1-octeno. | 55 |
| Tabla N° 5.4. Propiedades de la nafta hidrotratada. | 56 |
| Tabla N° 5.5. Variables seleccionadas para ser evaluadas mediante un análisis estadístico de su impacto sobre la conversión de las especies estudiadas. | 56 |
| Tabla N° 5.6. Conductividades eléctricas para soluciones de NaOH y KOH a diferentes concentraciones molares. | 59 |

| | |
|---|----|
| Tabla N° 5.7. Dominio experimental de la matriz de experimentos, para la jerarquización de las variables operacionales según su impacto sobre la remoción de azufre..... | 61 |
| Tabla N° 5.8. Dominio experimental de la matriz de experimentos, para la jerarquización de las variables operacionales según su impacto sobre la conversión de especies insaturadas..... | 62 |
| Tabla N° 5.9. Matriz de experimentos para la jerarquización de las variables operacionales según su impacto sobre la remoción de azufre. | 63 |
| Tabla N° 5.10. Matriz de experimentos para la jerarquización de las variables operacionales según su impacto sobre la conversión de especies insaturadas. | 64 |
| Tabla N° 5.11. Comparación entre las concentraciones finales experimentales y las concentraciones finales calculadas por el modelo de adsorción. | 70 |
| Tabla N° 5.12. Dominio experimental de la matriz de diseño experimental extendido..... | 75 |
| Tabla N° 5.13. Matriz de experimentos del diseño experimental extendido. | 75 |
| Tabla N° 5.14. Comparación entre las concentraciones finales experimentales y las concentraciones finales calculadas para cada uno de los modelos pre-seleccionados. | 76 |
| Tabla N° 5.15. Comparación entre las concentraciones finales calculada por el modelo cinético seleccionado, con los valores de las concentraciones finales experimentales, para una validación cruzada de los resultados obtenidos..... | 80 |
| Tabla N° 5.16. Matriz de experimentos para la determinación de posibles interacciones entre las reacciones de hidrogenación e hidrosulfuración. | 82 |
| Tabla N° 5.17. Propiedades de una carga real de nafta a reformación. | 83 |
| Tabla N° 5.18. Matriz de experimentos para la evaluación de una carga real de nafta a reformación. | 83 |

| | |
|---|-----|
| Tabla N° 5.19. Matriz de experimentos para la evaluación de la HDS de una alimentación sintética de 3-metil tiofeno en nafta hidrotratada..... | 85 |
| Tabla N° 5.20. Concentraciones de las muestras que permitieron validar si existe un proceso de conversión, o de adsorción física del tiofeno en la lámina de Pd..... | 89 |
| Tabla N° A.1. Rangos típicos de las condiciones usadas para el hidrotratamiento de varios tipos de naftas. (Antos, 2004) | 99 |
| Tabla N° A. 2. Entalpías de las reacciones de hidrotratamiento. (Robinson and Dolbear, 2006)..... | 101 |
| Tabla N° A.3. Catalizadores empleados en Hidrotratamiento. (Robinson and Dolbear, 2006)..... | 102 |
| Tabla N° B.1. Tabla de Distribución de T de Student para probabilidades acumuladas variando en 0,05; desde 0,55 hasta 0,95. | 105 |
| Tabla N° B.2. Tabla de Distribución de T de Student para probabilidades acumuladas 0,950; 0,975; 0,990; 0,995; 0,998; 0,999 y 0,9995..... | 106 |
| Tabla N° E. 1. Volúmenes atómicos y molares en el punto normal de ebullición (Geankoplis, 1998)..... | 124 |
| Tabla N° G. 1. Resultados con sus respectivas repeticiones, para la matriz de experimentos para la jerarquización de las variables operacionales según su impacto sobre la remoción de azufre. | 126 |
| Tabla N° G. 2. Resultados con sus respectivas repeticiones, para la matriz de experimentos para la jerarquización de las variables operacionales según su impacto sobre la conversión de especies insaturadas. | 127 |
| Tabla N° G.3. Resultados con sus respectivas repeticiones, para la matriz de experimentos para la determinación de posibles interacciones entre las reacciones de hidrogenación e hidrosulfuración. | 127 |
| Tabla N° G.4. Resultados con sus respectivas repeticiones, para la matriz de experimentos para la evaluación de una carga real de nafta a reformación..... | 127 |

| | |
|---|-----|
| Tabla N° I.1. Comparación entre las concentraciones finales experimentales y las concentraciones finales calculadas por el modelo de orden cero. | 129 |
| Tabla N° I.2. Comparación entre las concentraciones finales experimentales y las concentraciones finales calculadas por el modelo de orden “n”, con n=1,07. | 129 |
| Tabla N° I.3. Comparación entre las concentraciones finales experimentales y las concentraciones finales calculadas por el modelo de difusión con reacción química. | 130 |
| Tabla N° I.4. Comparación entre las concentraciones finales experimentales y las concentraciones finales calculadas por el modelo cuando el paso controlante es la transferencia de masa..... | 130 |
| Tabla N° I.5. Comparación entre las concentraciones finales experimentales y las concentraciones finales calculadas por el modelo cuando el paso controlante es la transferencia de masa..... | 130 |
| Tabla N° K.1. Compuestos azufrados presentes en la carga real de nafta a reformación..... | 132 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura N° 2.1. Ilustración del sistema de hidrogenación del 4-metilestireno con lámina de Pd paladizada como electrodo. Iwakura, Yoshida, & Inoue, (1997). | 6 |
| Figura N° 2.2. Montaje experimental empleado para reacciones asistidas electroquímicamente con hidrógeno atómico a través de una membrana de Pd. Báez & Sánchez (2007)..... | 8 |
| Figura N° 3.1. Ubicación de unidades de hidrotratamiento es un esquema típico de una refinería de alta complejidad. | 15 |
| Figura N° 3.2. Ilustración esquemática del sistema de reacción empleado en las reacciones asistidas electrolíticamente con hidrógeno atómico adsorbido sobre paladio..... | 17 |
| Figura N° 3.3. Curva típica de permeación de H [•] en Pd [•] a una densidad de corriente aplicada (-j _c) de -1,92 mA/cm ² (D'Elia y colaboradores, 2008). | 22 |
| Figura N° 4.1. Diagrama Descriptivo de las Etapas de la Metodología Propuesta. | 29 |
| Figura N° 4.4. Reactor empleado en las reacciones asistidas electrolíticamente con hidrógeno atómico adsorbido sobre paladio: a) Vista frontal). b) Vista de las secciones que lo conforman. | 31 |
| Figura N° 4.2. Diagrama esquemático del sistema de reacción abierto o en un sólo paso, para las pruebas de hidrodesulfuración e/o hidrogenación vía permeación de hidrógeno. | 32 |
| Figura N° 4.3. Diagrama esquemático del sistema de reacción cerrado o en recirculación total, para las pruebas de hidrodesulfuración e/o hidrogenación vía permeación de hidrógeno. | 32 |
| Figura N° 4.5. Vista interna de los compartimientos del reactor empleado en las reacciones asistidas electrolíticamente con hidrógeno atómico | |

| | | |
|-----------------|---|----|
| | adsorbido sobre paladio: a) Compartimiento Químico. b) Compartimiento Electroquímico..... | 33 |
| Figura N° 4.6. | Compartimiento empleado para la modificación de la superficie de la lámina de paladio, con negro de paladio. | 34 |
| Figura N° 4.7. | Mecanismo propuesto de conversión de especies azufradas..... | 43 |
| Figura N° 4.8. | Mecanismo propuesto de conversión de especies insaturadas..... | 43 |
| Figura N° 5.1. | Concentración de azufre en los productos de reacción operando en un sistema abierto (o de un sólo paso)..... | 53 |
| Figura N° 5.2. | Concentración de azufre en los productos de reacción operando en un circuito cerrado (o con recirculación total)..... | 54 |
| Figura N° 5.3. | Esquema de efectos de las variables operacionales sobre la conversión en HDS, vía permeación de hidrógeno. | 65 |
| Figura N° 5.4. | Mecanismo propuesto conversión de tiofeno..... | 67 |
| Figura N° 5.5. | Comparación de la raíz cuadrada del promedio del error porcentual al cuadrado entre cada uno de los modelos cinéticos propuestos..... | 73 |
| Figura N° 5.6. | Comparación de la raíz cuadrada del promedio del error porcentual al cuadrado entre cada uno de los modelos cinéticos pre-seleccionados. | 77 |
| Figura N° 5.7. | Comparación de la concentración final calculada por el modelo cinético seleccionado, con los valores de las concentraciones finales, con bandas de error del 4%..... | 78 |
| Figura N° 5.8. | Concentración de azufre en los productos de reacción, para una alimentación de 3-metil tiofeno en nafta hidrotratada: a) 200 ppm de azufre, b) 800 ppm de azufre. | 86 |
| Figura N° 5.9. | Concentración de azufre en los productos de reacción, para los casos:Tiofeno/n-heptano; Tiofeno/Nafta hidrotratada. | 87 |
| Figura N° 5.10. | Espectro EDS de la superficie del negro de Pd: a) antes de la reacción, b) después de la reacción de hidrodesulfuración con la carga sintética tiofeno/nafta hidrotratada. | 89 |

| | |
|--|-----|
| Figura N° 5.11. Efecto de la temperatura en la conversión de especies azufradas (tiofeno)..... | 90 |
| Figura N° A.1. Mecanismo de reacción propuesto para la hidrosulfuración de tiofeno. (Robinson and Dolbear, 2006)..... | 101 |
| Figura N° C.1. Diagrama de bloques de la planta en sistema en continuo, a escala laboratorio. | 107 |
| Figura N° C.2. Nomenclatura utilizada en un reactor flujo pistón. (Levenspiel, 1987) | 108 |
| Figura N° C.3. Diagrama de bloques de la planta en sistema en recirculación, a escala laboratorio. | 109 |
| Figura N° D.1. Mecanismo propuesto de conversión de especies azufradas..... | 115 |
| Figura N° D.2. Mecanismo propuesto de conversión de especies insaturadas..... | 115 |
| Figura N° H.1. Cromatograma de una alimentación de tiofeno en nafta hidrotratada. | 128 |
| Figura N° H.2. Cromatograma de un producto de reacción para la alimentación de tiofeno en nafta hidrotratada de la Figura H.1..... | 128 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|-------------------|---|
| O/W | Aceite/Agua |
| HCl | Ácido clorhídrico |
| EDTA | Ácido etilendiaminotetraacético |
| HCOOH | Ácido fórmico |
| H ₂ O | Agua |
| A _{geo} | Área Superficial Geométrica |
| S | Azufre |
| CIT | Centro de Información Técnica |
| PdCl ₂ | Cloruro de paladio |
| CO ₂ | Dióxido de carbono |
| Sr | Factor de Rugosidad |
| WDFRX | Fluorescencia de Rayos X |
| VGO | Gasoil de vacío |
| HDS | Hidrodesulfuración |
| H [•] | Hidrógeno atómico |
| Pd-H [•] | Hidrógeno atómico adsorbido en Paladio |
| H ₂ | Hidrógeno molecular |
| HDT | Hidrotratamiento |
| NaOH | Hidróxido de sodio |
| NiTPP | Moléculas modelo metalporfirínicas de níquel |
| VOTPP | Moléculas modelo metalporfirínicas de vanadio |
| N ₂ | Nitrógeno molecular |
| NO _x | Óxidos de nitrógeno |
| N ₂ O | Óxido nitroso |
| SO _x | Óxidos de azufre |
| O ₂ | Oxígeno |
| Pd | Paladio |
| PIONA | Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos |
| IBP | Punto Inicial de Ebullición |
| RMSE | Raíz cuadrada del promedio del error porcentual al cuadrado |
| RIPPET | Red de Información Petrolera y Petroquímica |
| H ₂ S | Sulfuro de hidrógeno |
| TEG | Trabajo Especial de Grado |

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La remoción del azufre presente en corrientes de hidrocarburos, es un área de interés para una industria petrolera como la venezolana, que a mediano y largo plazo, fundamentará su negocio en el procesamiento de crudos extrapesados. PDVSA Intevep como centro de investigación y brazo tecnológico de la industria petrolera nacional, tiene entre sus objetivos generar alternativas tecnológicas que permitan mejorar cargas de hidrocarburos comúnmente procesadas en operaciones de refinación. En este sentido, ha logrado demostrar la aplicabilidad a escala de laboratorio, del concepto de desulfuración, desnitrógenación y desmetalización, vía permeación de hidrógeno atómico (H^\bullet) generado electroquímicamente, como una opción sencilla, eficiente y ambientalmente amigable, que resulta ventajosa al no incrementar la demanda de hidrógeno en la refinería.

La aplicación de la hidrogenación asistida electroquímicamente, para el hidrotratamiento, se basa en un proceso llevado a cabo a condiciones muy poco severas de presión y temperatura, en un reactor que consta de dos compartimientos (uno electroquímico y otro químico), separados por una membrana de paladio (Pd). En el compartimiento electroquímico, el H^\bullet es generado por electrólisis del agua. Mientras que en el compartimiento químico, ocurre la reacción del heterocompuesto orgánico (de S, N o metálico) con el hidrógeno atómico adsorbido sobre Pd ($Pd-H^\bullet$).

Con base en lo antes mencionado, se ha considerado conveniente el desarrollo de un modelo cinético para reacciones de hidrotratamiento de naftas vía permeación de H^\bullet . Esto con el fin de predecir la conversión de moléculas azufradas e insaturadas de la carga que es posteriormente enviada a la unidad de reformación, que requiere que tenga un contenido de azufre menor a 1 ppm a fin de no impactar negativamente al catalizador. Asimismo, es necesario hidrogenar completamente las olefinas y diolefinas contenidas en dicha nafta, ya que pueden promover la formación de coque.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En esta sección se presentan las bases que fundamentan esta investigación, entre las cuales se encuentran: el planteamiento del problema, el objetivo general, los correspondientes objetivos específicos, y los trabajos e investigaciones previas relacionadas con el tema del presente Trabajo Especial de Grado.

2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los crudos extrapesados integran la base de recursos energéticos más importante de que dispone actualmente la nación para su crecimiento, tanto a mediano como a largo plazo; por lo que su explotación y transformación de manera eficiente y rentable, representan un gran reto para todo el país. En efecto, uno de los principales problemas en el procesamiento de estos crudos, lo constituye su elevado contenido de contaminantes, principalmente organocompuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales (Vanadio y Níquel).

Específicamente, en el caso de los compuestos azufrados es bien sabido que su combustión genera óxidos de azufre (SO_x) que son precursores de la lluvia ácida. Asimismo, el azufre constituye un veneno para los catalizadores de algunos procesos de refinación, tales como la isomerización y la reformación catalítica, entre otros. Por su parte, los compuestos nitrogenados presentes en los crudos contribuyen a generar contaminación ambiental por la formación de óxidos de nitrógeno (NO_x), como resultado de la combustión. Adicionalmente, estos compuestos son los responsables de los problemas de inestabilidad de color en la manufactura del diesel, debido a reacciones químicas durante su almacenamiento, y estos junto con los metales presentes en el crudo, son los responsables del envenenamiento del catalizador durante la conversión de gasóleo de vacío, de las unidades de Craqueo Catalítico

Fluidizado. Éstas son algunas de las razones que soportan el desarrollo de procesos económicos y efectivos de desulfuración, desnitrogenación y desmetalización.

Con la finalidad de cumplir con las regulaciones ambientales, en términos de contenido de azufre y de nitrógeno en los productos derivados del Petróleo, así como proteger los catalizadores utilizados en procesos intermedios, el hidrotratamiento catalítico ha sido utilizado tradicionalmente en las refinerías por su efectividad. Convencionalmente, este proceso se basa en la hidrogenación catalítica, donde la activación del hidrógeno (H_2) toma lugar a temperaturas y presiones intermedias o elevadas, y en presencia de un catalizador de especial formulación, todo lo cual repercute negativamente en los costos de operación de dichos procesos.

Bajo la premisa de que la activación catalítica del H_2 , comprende su disociación para generar el H^\bullet sobre la superficie del catalizador, y del hecho de que su alta inestabilidad le confiere gran reactividad en reacciones catalíticas de hidrotratamiento, el uso del hidrógeno y las tecnologías de sistemas electroquímicos asociadas a procesos de hidrotratamiento, resulta sin duda, un tema atractivo para una industria como la petrolera, entre cuyos objetivos como negocio cabe destacar, la remoción de contaminantes en fracciones de crudo, para así satisfacer estándares de calidad de productos, y regulaciones ambientales.

El escenario planteado ha dado lugar a proponer la aplicación del concepto de reacciones asistidas electroquímicamente, vía permeación de hidrógeno atómico, ofreciendo la posibilidad de establecer esquemas eficientes y ambientalmente amigables en los procesos de hidrotratamiento, que requieren bajas temperaturas y bajas presiones de operación, y emplean agua como fuente de generación de hidrógeno a partir de la electrólisis, donde el principal insumo es la energía eléctrica. Como impulso de esta tecnología emergente, y con el objeto de contar con una herramienta para predecir la conversión de las moléculas azufradas e insaturadas contenidas en las naftas enviadas al proceso de reformación catalítica, se plantea la idea de desarrollar un modelo cinético para reacciones de hidrotratamiento de naftas vía permeación de hidrógeno atómico generado electroquímicamente.

2.2. OBJETIVOS

2.2.1. Objetivo general

Desarrollar un modelo cinético a partir de datos experimentales generados a escala de laboratorio, que permita predecir la conversión de moléculas azufradas e insaturadas en un proceso de hidrotratamiento de nafta vía permeación de hidrógeno atómico generado electroquímicamente.

2.2.2. Objetivos específicos

1. Identificar variables operacionales del proceso de hidrotratamiento de naftas para reformación, con hidrógeno atómico generado por vía electroquímica, así como su impacto sobre la remoción de compuestos de azufre y la hidrogenación de compuestos insaturados.
2. Diseñar y ejecutar un plan experimental para evaluar el hidrotratamiento de una alimentación sintética que contenga moléculas modelo de compuestos insaturados y compuestos de azufre, para determinar posibles interacciones entre las reacciones de hidrogenación e hidrodesulfuración.
3. Desarrollar y ajustar, a partir de los resultados experimentales con la alimentación sintética, un modelo cinético para las reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación.
4. Diseñar y ejecutar un plan experimental con la finalidad de evaluar una alimentación real de nafta a reformación, para validar los resultados obtenidos con alimentación sintética.

2.3. ANTECEDENTES

En esta sección se presentan los aspectos más relevantes, relativos a los trabajos de investigación previos en el campo del hidrotreatmento con hidrógeno atómico generado por la vía electroquímica, y principalmente relacionados con membranas de paladio.

Iwakura, Yoshida, e Inoue (1997), llevaron a cabo la reducción catalítica del 4-metilestireno utilizando un sistema de hidrogenación como el que se muestra en la Figura N° 2.1, el cual consistía en una celda de dos compartimientos separados por una lámina de Pd, que actuó tanto como electrodo de trabajo, como membrana permio-selectiva al hidrógeno atómico, y como superficie de reacción. Primeramente, la membrana de Pd fue sometida a un tratamiento de deposición de negro de paladio, conocido como paladización. El negro de Pd, es un precipitado del paladio elemental, que se forma en la descomposición de complejos de Pd en medio ácido. La paladización se llevó a cabo químicamente por la exposición de hidrógeno atómico producido por la electrólisis galvanostática del agua, en una solución de 1M de ácido clorhídrico (HCl), y $2.8 \times 10^{-2} \text{M}$ de cloruro de paladio (PdCl_2), colocada en el compartimiento donde se llevó a cabo la posterior hidrogenación del 4-metilestireno (sustrato). Después de lo anterior, la membrana de Pd fue utilizada para que permeara a través de ella el hidrógeno atómico generado en el compartimiento donde se llevó a cabo la electrólisis del agua, y así éste reaccionó con el 4-metilestireno para formar el 4-etiltolueno como único producto de reacción. Resultando además, que la velocidad de producción del 4-etiltolueno empleando la lámina de Pd con depósitos de negro de Pd, fue 40 veces mayor a la velocidad de producción de dicho compuesto empleando la lámina de Pd sin paladizar, atribuyendo este marcado aumento al incremento en la zona de reacción y la aparición de nuevos sitios activos como resultado de la paladización, por lo que la cantidad de negro de Pd depositada debía afectar la velocidad de hidrogenación.

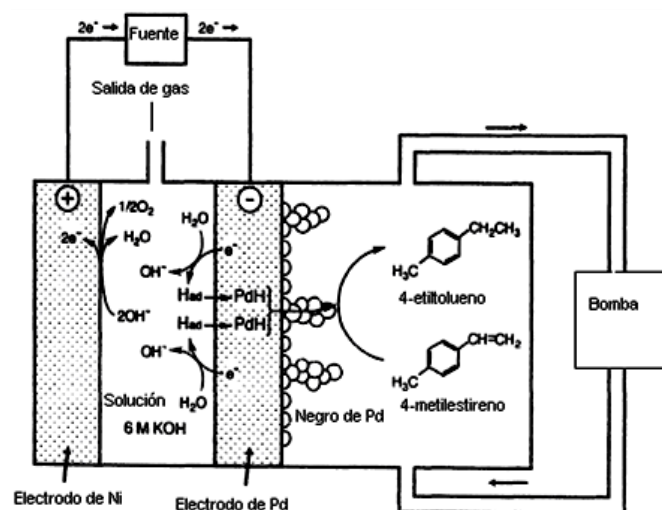


Figura N° 2.1. Ilustración del sistema de hidrogenación del 4-metilestireno con lámina de Pd paladizada como electrodo. Iwakura, Yoshida, & Inoue, (1997).

Inoue y colaboradores (1998), compararon la hidrogenación del 4-metilestireno y el estireno sobre una lámina de Pd sin paladizar, y encontraron 4-etiltolueno y etilbenceno respectivamente, como productos únicos de la hidrogenación, donde el último presentó una velocidad de formación 40 veces mayor que el primero, lo que les llevó a sugerir que la diferencia en los factores electrónicos y estéricos de los grupos sustituyentes afectó la fuerza de interacción entre el sustrato y los átomos de Pd, lo que ocasionó la disminución de la reactividad para la hidrogenación. Con el propósito de mejorar la actividad catalítica de la hidrogenación del 4-metilestireno, la lámina de Pd fue paladizada por el lado del sustrato mediante el método de paladización química con hidrógeno atómico, observándose que la velocidad de formación del 4-etiltolueno se fue incrementando con el aumento del factor de rugosidad (relación que existe entre el área disponible para reacción, y el área geométrica del electrodo paladizado). En particular, la velocidad de formación del 4-etiltolueno para la paladización relativa a un factor de rugosidad (S_r) de 500 (para una lámina sin paladizar, $S_r=1$), fue cerca de 40 veces mayor que la obtenida sin la paladización, como fue reportada de igual manera por Iwakura, Yoshida & Inoue (1997), y esto fue comparable con la velocidad de formación del etilbenceno, indicando fuertemente que la hidrogenación debía proceder en la superficie

expandida o rugosa generada por los depósitos de negro de Pd, sugiriendo que el paso determinante en la velocidad de hidrogenación, es el suministro del hidrógeno atómico junto con el incremento en el factor de rugosidad del electrodo paladizado.

Bajo un concepto similar, la hidrogenación del dióxido de carbono (CO_2) en fase gaseosa fue reportada por Iwakura, Takezawa, e Inoue (1998). En este caso, la conversión del CO_2 formó como único producto el ácido fórmico (HCOOH), cuya concentración se incrementó con el tiempo de reacción. Adicionalmente, se reportó que la cantidad de depósito de negro de Pd favorecía la actividad catalítica para la reducción de CO_2 . Cuando la reacción se llevó a cabo sin la aplicación de electricidad para la generación de hidrógeno atómico, no se observó la formación de HCOOH , lo que indicaba que la electrólisis del agua era la fuente de hidrógeno reactivo para este sistema. Dado que en los métodos de electro-reducción, los solventes son esenciales para la disolución del CO_2 y/o como fuente de protones, uno de los grandes avances en la aplicación de este sistema significó la reducción de CO_2 sin ser disuelto en un solvente protónico como el agua, al servir el hidrógeno atómico como fuente de protones y agente reductor.

Yoshida y colaboradores (1999), obtuvieron resultados equivalentes en ensayos de transformación de óxido nitroso (N_2O), donde la reducción de N_2O apenas procedió en la lámina de Pd sin paladizar, mientras que una oxidación de mayor magnitud del mismo fue observada con una superficie paladizada, reportándose la formación de nitrógeno (N_2) y agua (H_2O) como productos de reacción, además de evitarse la formación de productos colaterales como amonio o hidracina. La descomposición del N_2O se llevó a cabo en un sistema a condiciones mucho menos severas que las que normalmente se requieren en los métodos químicos.

En el año 2007, Báez y Sánchez encontraron que bajo el principio de permeación de hidrógeno, y a condiciones de reacción favorables (temperatura, corriente aplicada, concentración y espesor de la membrana de paladio), es posible desulfurar fracciones del petróleo.

El proceso basado en la generación electrolítica de hidrógeno *in situ*, fue evaluado en un reactor como el que se ilustra en la Figura N° 2.2, constituido por dos

compartimientos separados por una membrana de Pd con un espesor que aproximadamente se varió entre 0,005 y 2,5 mm; de manera tal que en el compartimiento del lado izquierdo (compartimiento electroquímico), se llevará a cabo la generación electroquímica del hidrógeno atómico adsorbido en paladio (Pd-H^\bullet), por una solución (electrolito) proporcionada como fuente de hidrógeno, y en el compartimiento de la derecha (compartimiento químico), es donde ocurría la conversión de la materia prima por reacción de ésta con el hidrógeno atómico generado en el compartimiento electroquímico, que difundía o permeaba hacia el compartimiento químico a través de la membrana de Pd.

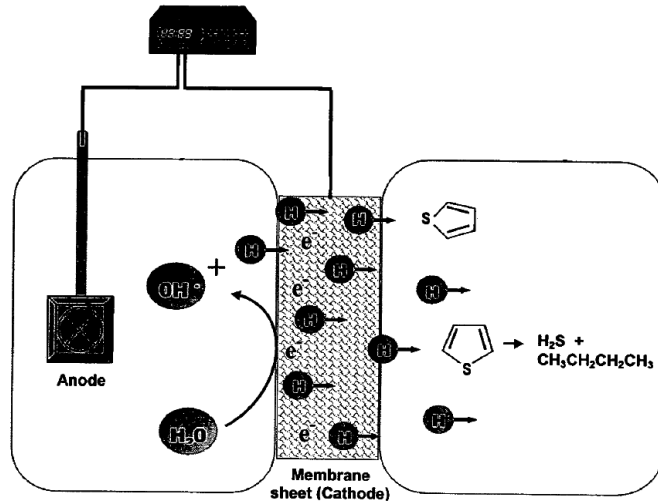


Figura N° 2.2. Montaje experimental empleado para reacciones asistidas electroquímicamente con hidrógeno atómico a través de una membrana de Pd. Bález & Sánchez (2007)

Como demostración del proceso, y considerando que la membrana de Pd es efectiva en el proceso cuando se aplica a través de la misma, una densidad de corriente en el rango de 1,6 y 80 mA/cm^2 , Bález y Sánchez (2007), realizaron unos experimentos preliminares. El experimento de mayor relevancia fue desarrollado utilizando como electrolito una solución de NaOH 0,1M, y una densidad de corriente de $-2 \text{ mA}/\text{cm}^2$, una membrana de Pd de espesor 0,0625 mm y una temperatura de reacción de 60 °C, menor en comparación a los procesos de hidrodesulfuración (HDS) convencional (temperaturas mayores a 150 °C). La carga empleada fue una alimentación que contenía 480 ppm de azufre, en forma de tiofeno, en 100 ml de n-heptano. Se pudo

determinar que la remoción de azufre fue del 40% para un tiempo de electrólisis de 24 horas. Estos resultados indicaron que el hidrógeno atómico por su alta reactividad es capaz de reaccionar con los compuestos azufrados, formar sulfuro de hidrógeno (H_2S), y proporcionar hidrocarburos libres de azufre.

En conformidad con el proceso descrito anteriormente, Báez, D'Elia, y Rodríguez (2008), demostraron que bajo el mismo principio de permeación de hidrógeno es posible hidrodesmetalizar extractos porfirínicos de crudos. Las metalporfirinas están principalmente compuestas por metales, nitrógeno y grupos aromáticos, los cuales por la presencia del hidrógeno atómico estarían expuestos a hidrogenación, y los metales podrían disolverse en el líquido en forma reducida, debido a la alta reactividad del hidrógeno atómico, proporcionando así porfirinas libres de metales. Este fenómeno fue estudiado para una carga de un extracto de un crudo venezolano de 17° API, y una de porfirina comercializada, empleando una solución electrolítica de NaOH 0,1M, una densidad de corriente de -31 mA/cm^2 , una membrana de Pd de 0,125 mm de espesor, y una temperatura de reacción de 20 °C. En el caso del extracto de un crudo venezolano, la remoción de metales fue del 44% a las 24 horas de reacción. Respecto a la porfirina comercializada, la conversión apreciada fue del 38% para un tiempo de reacción de 24 horas. Indicando que el proceso podría ser acoplado a procesos convencionales de refinación, con el objeto de evitar los problemas relacionados al contenido de metales en fracciones de crudo.

Bajo las premisas anteriores, Báez y colaboradores (2010), se orientaron hacia el estudio del efecto de la composición química y morfología de las membranas sobre la permeación de hidrógeno, y por consiguiente sobre la reactividad, para el caso de remoción de azufre del tiofeno. Demostraron que la cantidad de depósito de negro de paladio se incrementaba con el tiempo de reacción; sin embargo, la conversión de tiofeno se incrementó gradualmente con la cantidad de depósitos de paladio hasta llegar a un punto tal, que luego comenzó a decrecer. La conversión máxima de tiofeno se obtuvo cuando la paladización fue llevada a cabo en 180 min ($1,08 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^2$ de negro de Pd fue depositado sobre la membrana). De igual manera demostraron que la conversión de tiofeno no se incrementaba de manera lineal con el

espesor de la membrana de Pd. El valor óptimo de espesor de la membrana necesario para lograr las más altas conversiones de tiofeno resultó ser de 0,125 mm.

Por otro lado, en este mismo estudio, cuando la membrana de Pd fue cargada con una mezcla de negro de paladio y níquel, se obtuvieron buenos resultados, en términos de conversión de tiofeno, resultando que éste fue beneficioso en relación a la actividad, y por consiguiente en la conversión. En contraste, con lo anterior se pudo verificar de igual manera cobalto, plata y oro, y se encontró que el primero favoreció menos al proceso respecto al níquel, y los dos últimos por el contrario, impactaron negativamente la conversión de tiofeno, ya que estos metales suprimen la velocidad de permeación de hidrógeno.

Por último, los investigadores antes mencionados obtuvieron las más altas conversiones de tiofeno con alimentaciones que contenían concentraciones menores a 89 ppm. De esta manera propusieron a este proceso como una alternativa para acoplarse con el proceso de HDS convencional, para producir combustibles con muy bajo contenido de azufre.

D'Elia y colaboradores (2010), demostraron el poder reductor del hidrógeno atómico en moléculas nitrogenadas como: piridina, quinolina y tetrafenilporfirina. Basados en que las reacciones de hidrotratamiento asistido electroquímicamente, se fundamentan en la permeación de hidrógeno reactivo, y son sensibles a la cantidad de hidrógeno atómico disponible para reaccionar; entonces las condiciones de trabajo fueron elegidas en función de evitar que se favorezca termodinámicamente la formación de hidrógeno molecular (H_2) por la recombinación de hidrógeno atómico. Por lo anterior, los autores trabajaron bajo las siguientes condiciones: 25 °C, presión ambiente, soluciones concentradas (≈ 1200 ppm), y una densidad de corriente catódica de $-1,92 \text{ mA/cm}^2$. Además, emplearon un electrodo de negro de Pd de alta rugosidad, ya que el proceso de conversión no sólo es altamente susceptible al suministro de H^\bullet , sino también al incremento de los sitios activos asociado a una mayor rugosidad. Asimismo, emplearon diclorometano como solvente, medio en el cual, el producto de hidrogenación sería estable. Reportaron que bajo las mismas condiciones de reacción, la piridina fue convertida en un 70% a los 60 minutos de reacción, por otra parte la

conversión de quinolina alcanzó un 30% a los 400 minutos, y finalmente se obtuvo una conversión del 36% de la meso-tetrafenilporfirina a los 2880 minutos. Además, observaron que en los perfiles de conversión después de un cierto tiempo, se alcanzó un valor máximo, lo cual fue atribuido al efecto negativo de la reacción de recombinación, a la obstrucción de la superficie de Pd, por deposición de los productos, y/o por la hidrogenación consecutiva de productos intermedios de reacción.

Adicionalmente, los autores reportaron que al hacer reaccionar gasóleo de vacío (VGO por sus siglas en inglés, *vaccum gas oil*), y un diesel con hidrógeno atómico, se lograba una disminución de compuestos aromáticos, olefinas y nitrógeno total, así como un aumento de las parafinas. Por otro lado, la eliminación de nitrógeno pareció ser más notable en el VGO, debido a su mayor contenido de nitrogenados respecto al diesel; como resultado de que los electrones no apareados del nitrógeno están disponibles para reaccionar con el hidrógeno atómico. Mientras que el diesel, está compuesto principalmente por compuestos nitrogenados no básicos, donde los electrones no apareados del nitrógeno no están disponibles para reaccionar con hidrógeno atómico.

D'Elia y colaboradores (2011), con el propósito de estudiar las aplicaciones de las reacciones asistidas electroquímicamente con hidrógeno atómico a través de una membrana de Pd, en el mejoramiento de la calidad de los combustibles y fracciones de crudos, realizaron diferentes ensayos. En este caso todos los experimentos fueron llevados a cabo a 25 °C, y antes de cada experimento la membrana de Pd fue modificada con depósitos de negro de Pd, preparado usando soluciones de PdCl₂ 0.02M + HCl 1M, aplicando -1.92 mA/cm² durante 3 horas en el compartimiento electroquímico del reactor.

Por el compartimiento químico, se hacen pasar las soluciones que contienen los compuestos heterorgánicos junto con sus respectivos solventes desde un reservorio, donde el producto de reacción y luego el efluente de dicho compartimiento es nuevamente enviado al mismo reservorio, para así continuar recirculando la solución a hidrotreatar a través del compartimiento de químico. En el compartimiento

electroquímico, se aplicó una densidad corriente de -1.92 mA/m^2 usando como contra-electrodo platino, y solución de NaOH 0,1 M como electrolito. Se consideró la densidad de corriente aplicada como óptima, porque se logró un alto rendimiento de difusión o permeación, con más hidrógeno atómico disponible para reaccionar, evitando reacciones colaterales como la recombinación para formar hidrógeno molecular.

Aquellos compuestos con mayor reactividad, fueron transformados fácilmente, y se obtuvieron conversiones relativamente altas (48%) para la alimentación tiofeno/n-heptano (compuesto/solvente), y del 69% para piridina/diclorometano. Los compuestos sulfurados fueron transformados produciendo sulfuro de hidrógeno (H_2S). La conversión de compuestos nitrogenados produjo residuos de carbono depositados en la superficie de negro de Pd, mientras que las reacciones que involucraron materias primas sulfuradas, no promovieron deposición. Adicionalmente, se reportó la transformación de moléculas modelo refractarias de azufre, como el 4-metil-dibenzotiofeno y 4,6-dimetil-dibenzotiofeno presentes en combustibles, con valores de conversión de 23 y 14% respectivamente, bajo condiciones comparables de temperatura, presión, y densidad de corriente.

Con respecto a la concentración del sustrato a transformar, la conversión del mismo cambió en función de la concentración inicial. En soluciones diluidas (menores a 500 ppm), la transformación es desfavorecida ya que existe un exceso de H^\bullet , predominando su recombinación para producir H_2 . Por otra parte, en soluciones concentradas (500-1400 ppm) la conversión prevalece por la elevada concentración superficial del compuesto, disminuyendo la posibilidad de recombinación del H^\bullet .

Bajo el mismo concepto de hidrotreatmento asistido electroquímicamente con hidrógeno atómico, Acevedo, D. y colaboradores (2011), estudiaron la desmetalización con hidrógeno atómico asistida electroquímicamente, en moléculas modelo metaloporfirínicas de vanadio (VOTPP) y níquel (NiTPP), y extractos porfirínicos de un crudo venezolano, en medios emulsificados y no emulsificados. Como resultado de estudio se reportó que en medios no emulsificados, las moléculas modelo de porfirinas fueron convertidas gradualmente con el tiempo. Se encontró un

porcentaje de conversión del 18% tanto para VOTPP, como para NiTPP. En este caso no fue posible reportar un porcentaje de hidrodeshmetalización, ya que la técnica de cuantificación (Uv-Visible), no hace una especificación del metal en el medio de reacción, sólo detecta la conversión monitoreada por el decaimiento de la intensidad de la banda Soret (a 407 nm).

Con el fin de cuantificar la desmetalización de VOTPP y NiTPP, usaron emulsiones aceite/agua (O/W), ya que si la desmetalización ocurría, el vanadio o el níquel se transferirían de la fase aceite a la fase agua. En medios emulsificados, se obtuvieron valores de conversión satisfactorios para VOTPP (38%) en HCl 1×10^{-5} M, y para NiTPP (36%) en Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) 1×10^{-4} M. Con respecto a los porcentajes de desmetalización, se encontró 71% para vanadio y 61% para níquel, en 1×10^{-5} M HCl + 4×10^{-4} M EDTA, observándose que la presencia de HCl y EDTA juntos en la fase acuosa, contribuyeron positivamente a la reacción de desmetalización.

Comparado con la desmetalización de moléculas modelo metaloporfirínicas, los extractos porfirínicos del crudo presentaron porcentajes de desmetalización más bajos. Lo anterior fue atribuido al hecho de que los extractos porfirínicos además de metales, podrían presentar diferentes compuestos orgánicos polares, que contienen azufre y nitrógeno, y que de igual manera están expuestos a conversión frente el hidrógeno atómico.

CAPÍTULO III

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se describen los aspectos teóricos necesarios para soportar la ejecución, y los resultados y conclusiones que se deriven del presente Trabajo Especial de Grado (TEG), destinado al desarrollo de un modelo cinético para reacciones de hidrotratamiento de naftas vía permeación de hidrógeno atómico generado electroquímicamente.

3.1 FUNDAMENTOS DEL HIDROTRATAMIENTO CONVENCIONAL

El desarrollo de la tecnología para hidrotratamiento asistido electroquímicamente está pensada bien para sustituir o para complementar las unidades de proceso existentes en refinerías actuales, basadas en un proceso convencional de hidrotratamiento.

El hidrotratamiento (HDT) es un proceso de refinación que tiene como finalidad remover o convertir compuestos “contaminantes o impurezas”, presentes en algunas corrientes de refinería antes de que éstas sean alimentadas a un determinado proceso. La presencia de tales impurezas suele afectar negativamente el desempeño de dichos procesos, así como las propiedades y/o la calidad de los productos finales, de allí la necesidad de removerlas o convertirlas.

3.1.1. Objetivos del proceso

.- El hidrotratamiento se refiere a una operación cuyo principal objetivo es eliminar o reducir el contenido de azufre (S), nitrógeno (N), oxígeno (O), y/o metales de una alimentación, sin alterar su rango ebullición.

.- Es un proceso que estabiliza catalíticamente las fracciones del petróleo haciéndolas reaccionar con hidrógeno. La estabilización en este caso se refiere a la conversión o saturación de hidrocarburos insaturados tales como olefinas y di-olefinas inestables, y compuestos nitrogenados, formadores de gomas.

.- Para cumplir con las restricciones medioambientales, el hidrotratamiento también puede implicar la hidrogenación de anillos aromáticos, para reducir el contenido de éstos en los productos finales.

3.1.2. Ubicación en la refinería

Las unidades de hidrotratamiento son muy comunes e imprescindibles en una refinería. Típicamente, el hidrotratamiento se emplea como medio convencional para la remoción de azufre, que es un importante veneno de los catalizadores de algunos procesos aguas abajo tales como la reformación catalítica de naftas. En la Figura N° 3.1 se puede observar las diversas ubicaciones de unidades de HDT en el esquema típico de una refinería de alta complejidad.

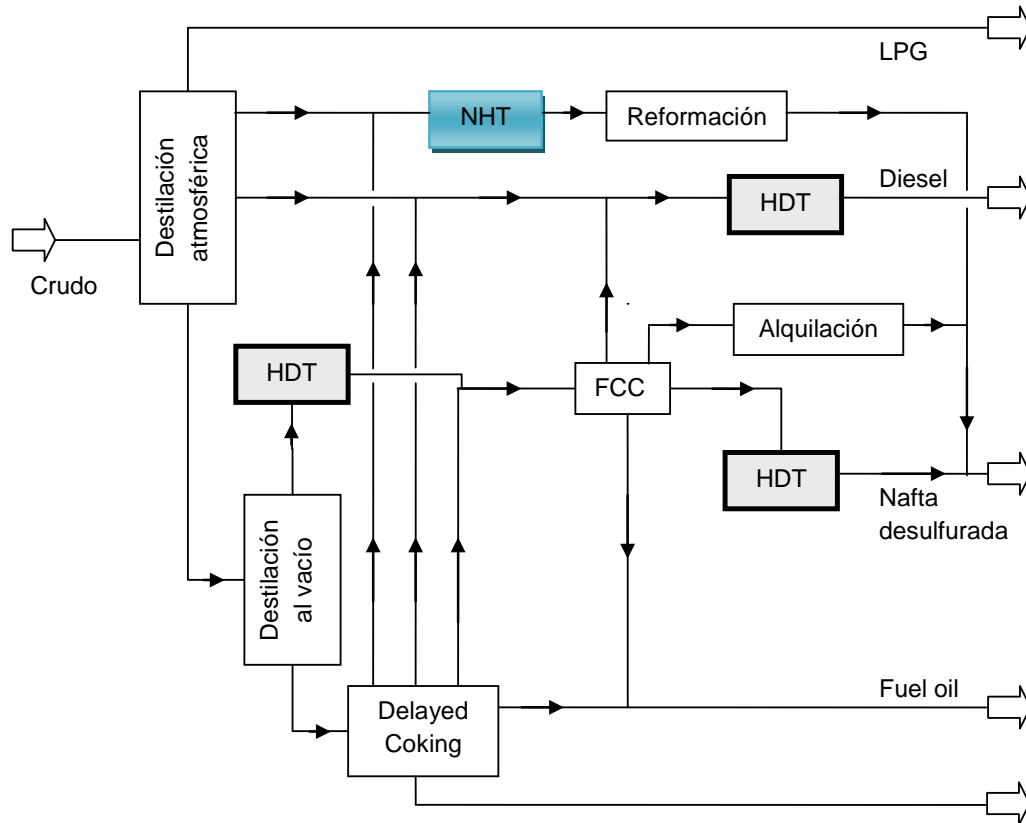


Figura N° 3.1. Ubicación de unidades de hidrotratamiento es un esquema típico de una refinería de alta complejidad.

Los fundamentos del proceso de hidrotratamiento convencional se presentan en el Apéndice A.

3.2. FUNDAMENTOS DEL HIDROTRATAMIENTO ASISTIDO ELECTROQUÍMICAMENTE

El hidrógeno atómico es el estado basal de alta energía del elemento químico debido a la presencia de un electrón desapareado en el orbital atómico. La alta energía del hidrógeno atómico (H^\bullet) le confiere cierto grado de inestabilidad, razón que explica la gran reactividad de la especie en reacciones catalíticas de hidrotratamiento.

Bajo la premisa de que la activación catalítica del H_2 comprende su disociación para generar el H^\bullet sobre la superficie del catalizador, se plantea el uso del hidrógeno atómico y las tecnologías de sistemas electroquímicos en los procesos de hidrotratamiento. La aplicabilidad y factibilidad de este concepto ha sido comprobada en las reacciones de HDS, HDN y HDM de moléculas modelo, como fue reportado en la sección de Antecedentes.

Este proceso no convencional es denominado Hidrotratamiento asistido electroquímicamente vía permeación de hidrógeno atómico, el cual se lleva a cabo a presiones y temperaturas ambiente o cercanas a éstas. Normalmente se utiliza un sistema de reacción, cuyo esquema se muestra en la Figura N° 3.2, que consta de dos compartimientos (uno electroquímico y otro químico), separados por una membrana de paladio (Pd). En el compartimiento electroquímico, el hidrógeno atómico es generado electroquímicamente por electrólisis del agua. Mientras que en el compartimiento químico, se convierte el heterocompuesto orgánico por medio de su reacción directa con el hidrógeno atómico adsorbido sobre Paladio ($Pd-H^\bullet$).

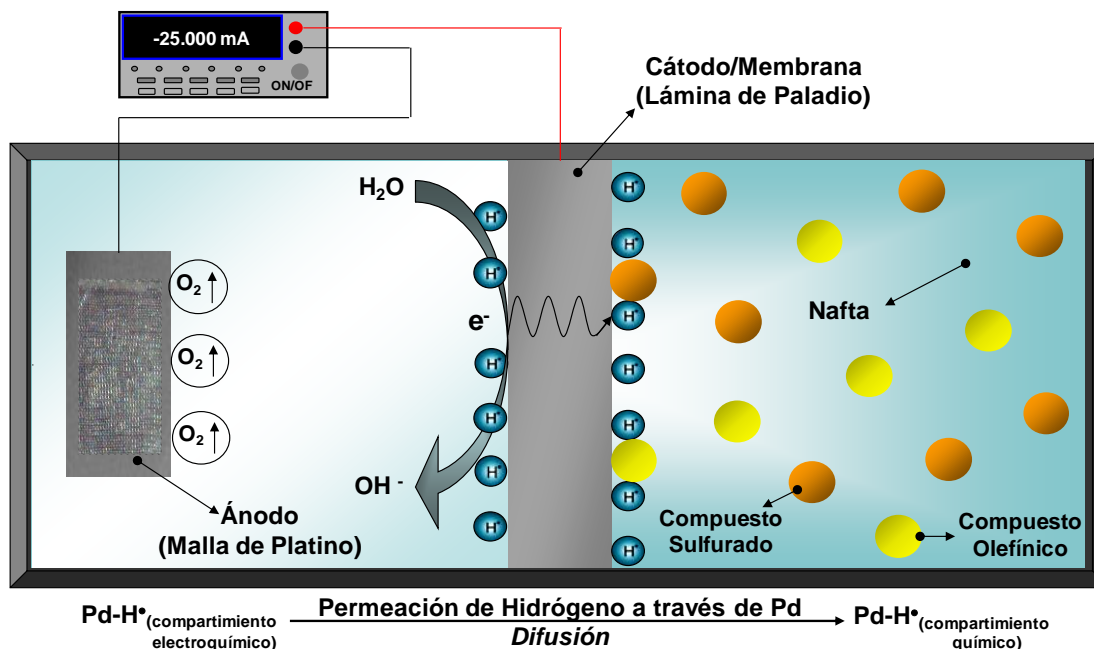
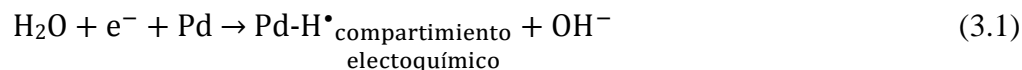


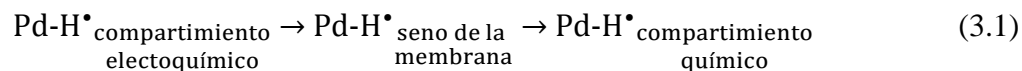
Figura N° 3.2. Ilustración esquemática del sistema de reacción empleado en las reacciones asistidas electroquímicamente con hidrógeno atómico adsorbido sobre paladio.

La base fundamental del proceso involucra las siguientes etapas:

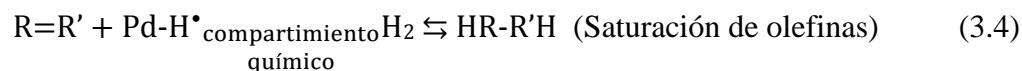
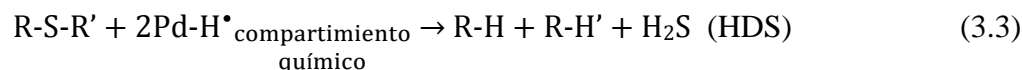
- 1) Generación del H^{\bullet} por medio de la electrólisis galvanostática del agua en medio alcalino en el compartimiento electroquímico, por la aplicación de una densidad de corriente. Con su respectiva formación de oxígeno (O_2) en el ánodo o contra-electrodo, como se describe seguidamente en la ecuación 3.7.



- 2) Permeación o difusión del H^{\bullet} a través del electrodo o membrana de Pd, desde el compartimiento electroquímico al químico.



- 3) Reacción del H^{\bullet} permeado con el compuesto que circula en flujo continuo a través del compartimiento químico.

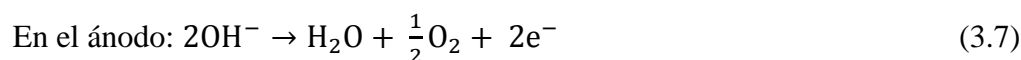
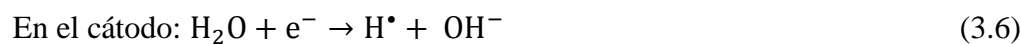


3.2.1. Generación electroquímica del H[•] adsorbido sobre membranas metálicas

La electrólisis se refiere a la reacción o a las reacciones químicas que acompañan el paso de una corriente suministrada por una fuente externa a través de una solución electrolítica (Castellan, 1998). Un ejemplo de ello es la electrólisis o descarga del agua, donde moléculas de agua se disocian en hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂) por efecto de un campo eléctrico establecido entre los electrodos empleados, según:



Se ha reportado que el paso determinante de la reacción de electrólisis del agua es la generación del hidrógeno atómico (Pentland, 1957), por lo que la reacción anterior puede escribirse en dos semi-reacciones como sigue:



Donde el H[•] puede evolucionar a hidrógeno molecular (H₂), como se describirá más adelante. Cabe señalar que para el hidrotreamiento asistido electroquímicamente vía permeación de hidrógeno atómico, dicha reacción es indeseada ya que el reactivo de interés es el hidrógeno atómico.

El agua es un conductor iónico muy pobre, por lo cual se debe agregar un electrolito que en disolución tiene la propiedad de ser conductor de la corriente eléctrica, para que la descomposición del agua tenga lugar sin inconvenientes.

Los electrolitos pueden clasificarse como débiles y fuertes, y pueden ser principalmente bases o ácidos. Los electrolitos fuertes se ionizan (forman iones) por completo en un disolvente (agua), mientras que los electrolitos débiles se ionizan en forma parcial (Skoog, 2005). En general, para la electrólisis del agua se emplean electrolitos fuertes asegurándose su disociación completa; en este sentido se han utilizado soluciones básicas y ácidas (hidróxido de sodio (contra-ión Na⁺), hidróxido de potasio (contra-ión K⁺), ácido sulfúrico, entre otras), demostrándose que las características de la electrólisis del agua se ve influenciada por la naturaleza del electrolito (Zeng, 2010).

Por otro lado además, la electrolisis del agua se ve afectada por la concentración del electrolito. El efecto de la concentración puede ser evaluado aplicando la teoría de la ecuación de Nerst; presentada a continuación en la ecuación 3.8.

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \text{ a } 25 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad (3.8)$$

Donde:

E: potencial del electrodo (V)

n: número de moles de electrones de la reacción involucrada.

$[C]^c [D]^d \dots$: actividad de los productos de la reacción, elevado a su coeficiente estequiométrico.

$[A]^a [B]^b \dots$: actividad de los reactantes de la reacción, elevado a su coeficiente estequiométrico.

E° : potencial estándar del electrodo. Que para el caso del paladio viene dado por la siguiente semireacción: (Skoog, 2005)



Dependiendo de la corriente aplicada entre los dos electrodos y la naturaleza del medio electrolítico, la electrólisis del agua puede generar varios intermediarios de reacción, donde el cátodo es cubierto con al menos una monocapa de átomos de hidrógeno atómico, antes de llegar a la evolución de H_2 . La reacción de evolución de hidrógeno en electrolitos acuosos, se da por medio de un mecanismo en dos pasos sucesivos con un intermediario adsorbido (el hidrógeno atómico después de generado según la reacción 3.7 es adsorbido en la superficie del metal que constituye el cátodo) (Bruzzoni, 2002).

La primera etapa de la reacción de evolución de hidrógeno, consiste en la reacción de adsorción de Volmer que puede darse tanto en soluciones ácidas como en soluciones alcalinas. En el caso de la electrólisis del agua en una solución alcalina se tiene que:

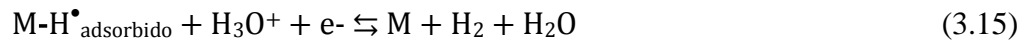
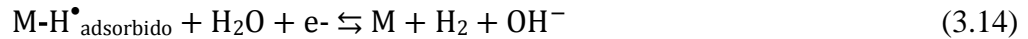


En el caso de soluciones ácidas se tiene que:



Donde M es el sitio de adsorción en la superficie metálica, y $M-H^{\bullet}_{\text{adsorbido}}$ es el hidrógeno adsorbido sobre la superficie metálica.

El siguiente paso es la transformación del hidrógeno atómico adsorbido en hidrógeno gaseoso, por la recombinación química de Tafel (reacción 3.13), o bien por una desorción electroquímica a través de la reacción de Heyrovsky (reacciones 3.14 y 3.15, en medio básico y ácido respectivamente).



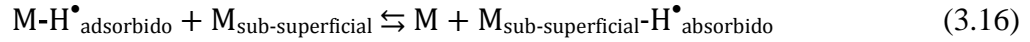
Como puede observarse la reacción de Volmer es primordial en el fenómeno de evolución de hidrógeno, ya que involucra la formación del precursor $M-H^{\bullet}_{\text{adsorbido}}$, reactivo esencial en el hidrotreatmento no convencional. Dependiendo de las condiciones de trabajo (corriente aplicada, naturaleza del metal y pH de la solución), el mecanismo puede ser Volmer-Heyrovsky o Volmer-Tafel; este último, sucede para el caso de pH básicos (Bruzzoni, 2002).

La cinética de generación del H^{\bullet} adsorbido sobre paladio, se ve beneficiada en medios alcalinos respecto en medios ácidos, ya que en éste último la reacción de adsorción de Volmer (reacciones 3.11 y 3.12), involucra el paso adicional de generación de un intermediario constituido por el ión hidronio (H_3O^+). Por otro lado, en pH ácidos se ve favorecida la evolución de H_2 (reacción indeseada), al requerir de potenciales más bajos para la recombinación química de Tafel o para la desorción electroquímica de Heyrovsky. Mientras que para pH básicos es requerido desplazarse hacia potenciales más altos para favorecer la evolución de H_2 (Bruzzoni, 2002).

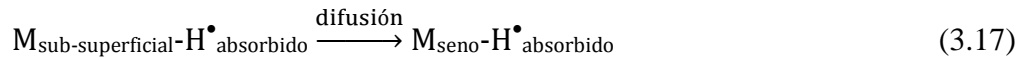
3.2.2. Permeación del H^{\bullet} a través de membranas metálicas

Según el apartado anterior, una vez generado el H^{\bullet} adsorbido sobre la superficie metálica (cátodo/membrana de paladio), existe la posibilidad de la recombinación química del H^{\bullet} según el mecanismo de Tafel o de la desorción electroquímica del H^{\bullet} adsorbido según el mecanismo de Heyrovsky. Adicionalmente, el H^{\bullet} adsorbido puede

absorberse en la membrana metálica a un nivel sub-superficial, lo cual representa la inserción o absorción indirecta del H^\bullet a la sub-superficie metálica, en donde se establece un equilibrio entre el hidrógeno adsorbido en la superficie del metal y el hidrógeno absorbido dentro de la sub-superficie según la expresión 3.16 (Amokrane, 2007).



Seguido por la difusión del $H^\bullet_{\text{sub-superficial}}$ al seno de la membrana metálica, como se describe en la expresión 3.17.



El fenómeno denominado difusión de $H^\bullet_{\text{adsorbido}}$ en el seno del metal o membrana es provocado por el gradiente de concentración de la especie H^\bullet a lo largo del espesor de la membrana, lo cual permite la difusión del mismo desde el compartimiento electroquímico al compartimiento químico como se muestra en la expresión 3.2. Este mismo fenómeno de difusión es lo que se denomina también permeación de H^\bullet , y puede tomar lugar en materiales que bajo ciertas condiciones permiten la movilidad excepcional del H^\bullet sin barreras energéticas, como es el caso del Pd.

Devanathan y Stachurski, 1962, estudiaron la permeación de hidrógeno en una celda netamente electroquímica, como un método para determinar el flujo de hidrógeno en el tiempo. La Figura N° 3.3 muestra un curva típica de permeación de H^\bullet en membranas (como por ejemplo Pd) o un perfil típico de carga-permeación-descarga de H^\bullet . En el gráfico se relaciona la densidad de corriente anódica de oxidación en función del tiempo, observándose dos (2) zonas: (i) *zona de carga*, donde la densidad de corriente aumenta considerablemente con el tiempo hasta llegar a estabilizarse debido a que la velocidad de generación de $H^\bullet_{\text{adsorbido}}$ en el cátodo es igual a la velocidad de oxidación en el ánodo del $H^\bullet_{\text{adsorbido}}$ permeado (ii) *zona de descarga*, en donde la densidad de corriente de oxidación del $H^\bullet_{\text{adsorbido}}$ permeado decae drásticamente debido a que deja de aplicarse la densidad de corriente en el cátodo para la generación $H^\bullet_{\text{adsorbido}}$. En otras palabras se oxida todo el $H^\bullet_{\text{adsorbido}}$ contenido en la membrana, en una escala de tiempo determinada.

Un parámetro importante a considerar en la permeación de hidrógeno, es la llamada eficiencia de permeación, definida como el cociente de la densidad de corriente aplicada ($-j_c$), y la densidad de corriente de permeación en estado estacionario (j_p^∞) (Ver Figura 3.3). Esta variable permite expresar indirectamente cuanto H^\bullet del generado en el compartimiento electroquímico llega como H^\bullet al compartimiento químico.

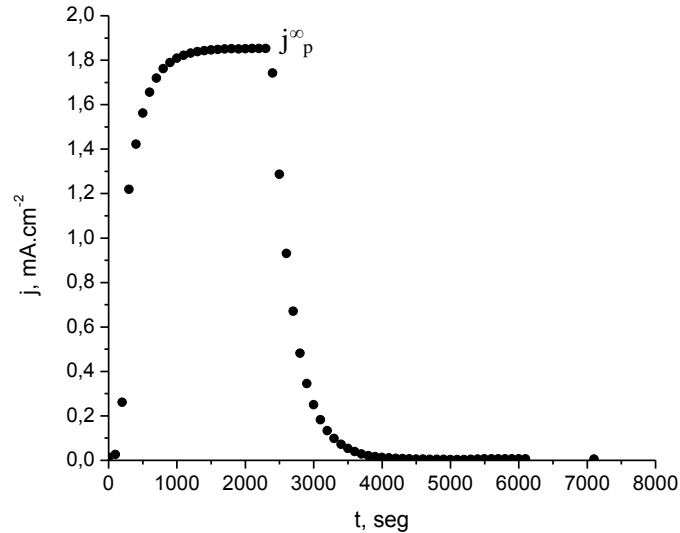


Figura N° 3.3. Curva típica de permeación de H^\bullet en Pd^\bullet a una densidad de corriente aplicada ($-j_c$) de $-1,92 \text{ mA/cm}^2$ (D'Elia y colaboradores, 2008).

3.2.2.1. Fundamentos del fenómeno de difusión

La difusión es la mezcla espontánea de átomos o moléculas por movimiento térmico aleatorio. Da lugar al movimiento de las especies en relación con el movimiento de la mezcla. En ausencia de otros gradientes (como el de temperatura, de potencial eléctrico o de potencial gravitacional) (Fogler, 2008).

Esta dependencia con el gradiente de concentración viene expresada por la ley de Fick. Entonces la rapidez de difusión de la sustancia A (N_A) por unidad de sección transversal de sólido, es proporcional al gradiente de concentración en la dirección de la difusión ($-\partial C_A/\partial z$) (Treybal, 1988):

$$J_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad (3.18)$$

En donde D_A es la difusividad de A a través del sólido.

Para el caso de difusión en estado no estacionario, la variación de la concentración en función del tiempo generada por la difusión, es determinada por la segunda ley de Fick, como sigue a continuación:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) \quad (3.19)$$

Para un sistema unidimensional la ecuación se reduce a:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \right) \quad (3.20)$$

Para un sistema discontinuo, como por ejemplo, para un sistema donde una membrana separa dos cámaras, la ley de Fick se escribe como:

$$J_A = -D_A \frac{\Delta C_A}{\delta} \quad (3.21)$$

donde ΔC_A es la diferencia de concentraciones molares, y δ es el espesor de la membrana .

La estructura del sólido y su interacción con la sustancia en difusión, influyen profundamente en la forma que ocurre la difusión y en la rapidez de transporte. Los mecanismos de difusión a través de sólidos cristalinos, varían en gran medida dependiendo de la estructura cristalina y de la naturaleza del soluto. En el caso de los átomos de hidrógeno en paladio, la difusión es intersticial (Bockris, 1997).

El mecanismo intersticial describe que, los puntos intersticiales son lugares entre los átomos de una red cristalina. Los átomos pequeños de soluto en difusión pueden pasar de un punto intersticial al siguiente, cuando los átomos formadores de la red cristalina se separan temporalmente proporcionando el espacio necesario. (Treybal, 1988).

3.2.2.2. Sistema Paladio-Hidrógeno (Pd-H)

El sistema Pd-H ha sido ampliamente estudiado, y es un hecho que el Pd tiene un comportamiento excepcional frente al hidrógeno debido a la alta solubilidad y movilidad de éste en el paladio.

La difusión de hidrógeno en la mayoría de los metales excepto en el paladio (Pd-H fase α), es un proceso físico irreversible, donde el transporte de masa a través del metal es debido a un gradiente de concentración. Además, para que difunda el átomo

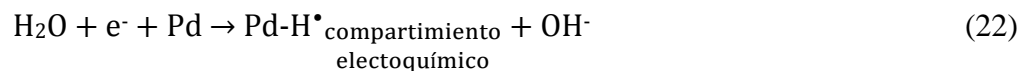
en el material, debe de existir un espacio libre adyacente o que el mismo posea la energía suficiente para romper las interacciones y causar una distorsión en la red cristalina (Atkins, 1999), como es el caso del mecanismos de difusión intersticial descrito anteriormente.

3.2.2.3. Efecto del proceso de paladización

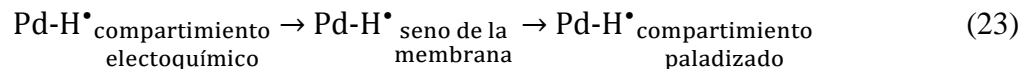
La velocidad de intercambio de hidrógeno entre el paladio y el medio, depende de la morfología de la superficie. Esta velocidad se incrementa sustancialmente al realizar un tratamiento de activación sobre la superficie, que consiste en la deposición de una capa de negro de paladio. Burke, 1992 y Uehikawa, 1993, describen que el efecto de tratamiento de activación es aumentar la rugosidad de la superficie.

El tratamiento de deposición de negro de paladio, es conocido como paladización. El mismo se lleva a cabo químicamente por la exposición de hidrógeno atómico en una solución de 0,02M de PdCl₂ en 1M HCl. Las principales etapas del proceso de paladización son:

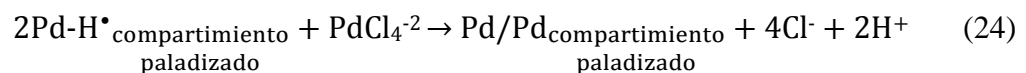
- 1) Generación del H[•] por medio de la electrólisis del agua en medio alcalino en el compartimiento electroquímico, por la aplicación de una densidad de corriente.



- 2) Permeación o difusión del H[•] a través del electrodo o membrana de Pd, desde el compartimiento electroquímico al de paladizado.



- 3) Deposición química de los iones de Pd de la solución de 0,02M de PdCl₂ en 1M HCl, sobre la membrana de Pd, por intercambio con el hidrógeno atómico adsorbido en la lámina (Pd-H[•]).



La cara de la membrana que es paladizada, es la cara que posteriormente se emplea para el compartimiento químico cuando se llevan a cabo las reacciones de hidrotratamiento.

3.3. PRINCIPIOS DEL DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS

El diseño estadístico de experimentos es una herramienta, que permite realizar una serie de pruebas buscando caracterizar las variables o factores de mayor influencia sobre el comportamiento de un proceso, evaluado a través de variables respuesta tal que, si deliberada o sistemáticamente se introducen cambios controlados en algunas de las variables del proceso, siempre sea posible observar o cuantificar los cambios que éstas generan en las variables respuesta (Sergent, 2009).

En general, el experimentador busca una relación causa-efecto entre algunos parámetros (llamados factores) que se suponen puedan influir en el comportamiento del fenómeno en estudio, y de otros parámetros (llamados respuestas) que caracterizan el resultado del fenómeno. Diseñar experimentos, consiste en imponer a los factores (entradas) variaciones o valores particulares (llamados niveles), medir las variaciones inducidas de las respuestas, y deducir las relaciones entre causas y consecuencias. La estrategia experimental a seguir en el diseño estadístico, abarca los siguientes pasos:

3.3.1. Investigación exploratoria

Al principio de un nuevo estudio, el investigador ignora muchas veces el fenómeno que va a estudiar, los factores que influyen sobre su ocurrencia y la magnitud de dicha influencia; por lo que primeramente se plantean experimentos preliminares destinados a asegurarse del control del fenómeno, a delimitar uno o más ámbitos experimentales, y a controlar la repetitividad.

3.3.2. Cribado de factores

Esto consiste en identificar de manera preliminar cuáles son, entre un conjunto de factores potencialmente influyentes, los que están efectivamente en un ámbito

experimental fijado. Cuando se comienza un estudio o una determinada investigación, es natural elaborar un listado inicial de los factores que podrían tener influencia sobre el fenómeno en estudio.

3.3.3. Estudio cuantitativo de factores

Una vez conocidos los posibles factores influyentes, posteriormente pueden ser estudiados de una manera más precisa. La estrategia tradicional consiste en estudiar un factor a la vez manteniendo los otros constantes (experimentos conocidos por sus siglas en inglés como OFAT *one-factor-at-a-time*), aunque tiene la ventaja de que es sencillo de ejecutar y sus resultados son fáciles de interpretar, no proveen información acerca de las posibles interacciones de los factores entre sí, por lo que sus resultados serán altamente significativos sólo si no existe interacción entre los factores (Sergent, 2009).

Para el caso en que se quiera estudiar la relación causa-efecto de los factores sobre las respuestas, y a su vez se desea conocer la existencia o la no existencia de posibles interacciones entre dichos factores, las matrices de experimentos más utilizadas son las matrices de experimentos factoriales, las cuales a su vez pueden ser completas o fraccionadas.

.- Matrices factoriales completas:

Matrices en las que se evalúan todas las posibles combinaciones de los diferentes niveles de cada uno de los factores. En la Tabla N° 3.1 se presentan las ventajas y desventajas de los diseños factoriales completos.

Tabla N° 3.1. Ventajas y Desventajas de las matrices de experimentos factoriales completas.

| Ventajas | Desventajas |
|--|---|
| .- Proveen información de las interacciones entre los factores. | .- Requiere realizar una gran cantidad de experimentos, lo que implica altos costos. |
| .- Cada experimento provee información acerca de todos los factores considerados. | .- Mayor dificultad en la interpretación de resultados, respecto a la estrategia tradicional. |
| .- Los resultados son aplicables a un amplio rango de condiciones gracias al extendido dominio experimental. | .- Los resultados pueden ser “cuestionables” si uno o varios de los experimentos son inválidos. |

Entre los diseños factoriales completos encontramos:

- 2^k : arreglo de k factores, cada uno con sólo dos niveles, uno bajo y otro alto. Las notaciones para representar estos niveles son -1 (bajo) y 1 (alto).
- 3^k : arreglo de k factores que tienen tres niveles cada uno. Se hace referencia a los tres niveles de los factores como bajo, medio y alto. Existen varias notaciones para representar estos niveles; una posibilidad es representarlos con los dígitos 0 (bajo), 1 (medio) y 2 (alto).

El diseño 3^k permite una evaluación exhaustiva para cada factor, si así es requerido, a costa de un mayor esfuerzo experimental, y de una interpretación de resultados más dificultosa en relación al diseño 2^k .

.- Matrices factoriales fraccionadas:

Matrices en las que se evalúan sólo una parte de todas las posibles combinaciones de los diferentes niveles de cada uno de los factores. La fracción elegida permite inferir efectos y el impacto de los factores en el experimento. En la Tabla N° 3.2 se presentan las ventajas y desventajas de los diseños factoriales fraccionados.

Tabla N° 3.2. Ventajas y Desventajas de las matrices de experimentos factoriales fraccionados.

| Ventajas | Desventajas |
|---|---|
| .- Proveen información de las interacciones entre los factores. | .- Complejo diseño experimental, lo que implica una mayor dificultad en la interpretación de resultados, respecto a las matrices factoriales completas. |
| .- Cada experimento provee información acerca de todos los factores considerados. | |
| .- Minimiza el número de experimentos, y por tanto el tiempo y los costos. | .- En oportunidades no es recomendable para análisis cuantitativo de factores. |

Entre los diseños factoriales fraccionados comúnmente usados se encuentran los arreglos 2^{k-1} y 3^{k-1} .

3.3.4. Estudio cuantitativo de respuestas

Luego de realizados los experimentos, se hace un análisis estadístico de las respuestas a través de la estimación de los pesos (b_j), los cuales representan el grado de influencia de cada factor sobre la(s) respuesta(s), lo que permite definir las variables de impacto sobre el fenómeno en estudio. Para ello, es empleada la aproximación de Lenth, la cual está descrita en detalle en el Apéndice B.

CAPÍTULO IV

MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo se describe la metodología que se utilizó para la elaboración del presente Trabajo Especial de Grado (TEG), destinado al desarrollo de un modelo cinético para reacciones de hidrotratamiento de naftas vía permeación de hidrógeno atómico generado electroquímicamente.

La ejecución de la investigación correspondiente a este TEG, se llevó a cabo siguiendo una estrategia metodológica que contempló las etapas presentadas en el diagrama de bloques que se incluye en la Figura N° 4.1.

4.1. REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

La etapa inicial de la metodología contempló la búsqueda, identificación, ubicación y la revisión bibliográfica técnica sobre el tema, en revistas, patentes, textos y Tesis de Grado, entre otras fuentes relacionadas a procesos de hidrogenación que emplean hidrógeno atómico, membranas de paladio, además de lo relativo a procesos de hidrotratamiento, así como al diseño factorial de experimentos requerido para la optimización del plan experimental a ejecutar.

Para llevar a cabo esta etapa, se contó con el apoyo del Centro de Información Técnica (CIT) y Archivos Técnicos de PDVSA-Intevep, así como también con la Red de Información Petrolera y Petroquímica (RIPPET), que permite tener acceso a las publicaciones de las bases de datos como Science-Direct y American Chemical Society, entre otras.

4.2. CONOCIMIENTO DE LA INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

Para la ejecución de los experimentos destinados al desarrollo de un modelo cinético para reacciones de hidrotratamiento de naftas vía permeación de hidrógeno atómico generado electroquímicamente, se contó con una instalación experimental en la cual

4.2.1. Modos de operación

4.2.1.1. Sistema abierto (o de un sólo paso)

En la Figura N° 4.2, se muestra un esquema del sistema experimental en su modo de operación de un sólo paso. El sistema consta de un tanque de vidrio de capacidad de 100 ml, desde donde la alimentación (nafta más compuesto sulfurado u olefínico) a evaluar se hace circular en flujo continuo mediante el uso de una bomba tipo pistón marca ISCO, modelo 500D, a través del reactor que consta de dos compartimientos (uno electroquímico y otro químico). Por otro lado, se tiene un controlador de temperatura acoplado al reactor, al cual están conectadas unas resistencias eléctricas, además de un sensor (termocupla), cuyo fin es asegurar que la reacción se lleve a cabo bajo condiciones isotérmicas y a la temperatura requerida. De igual forma, el sistema dispone de una fuente de poder conectada al reactor, la cual suministra la corriente necesaria para la electrólisis del agua, y en consecuencia la generación del hidrógeno atómico (H^\bullet) en el compartimiento electroquímico. En el compartimiento químico, la alimentación entra en contacto sobre la superficie de paladio con el H^\bullet , que ha difundido desde el compartimiento electroquímico, donde es generado. Para el caso de las pruebas de hidrosulfuración, una vez llevado a cabo el proceso de reacción, el producto líquido es enviado a un recipiente, en el cual es despojado del H_2S por burbujeo con nitrógeno.

4.2.1.2. Sistema cerrado (o con recirculación total)

La configuración del sistema abierto planteado en la Figura N° 4.2, no es la única que puede ser empleada para llevar a cabo los ensayos de hidrosulfuración e hidrogenación requeridos en el presente TEG. Este montaje también puede ser configurado, si así es requerido, como un sistema en recirculación total como se muestra en la Figura N° 4.3. En dicha figura puede observarse que el sistema consta de los mismos equipos empleados en el esquema en continuo, con la salvedad de que para su adaptación se utiliza una bomba peristáltica marca Masterflex[®] L/S[®] modelo 77250-62, la cual emplea una manguera de Viton #96412-15 (diámetro interno 4,8 mm), que permite la circulación de la alimentación desde el tanque de alimentación

hasta la entrada del compartimiento químico del reactor, y desde la salida de éste hasta retornar nuevamente al tanque de alimentación, logrando de esta manera recircular continuamente la carga.

4.2.2. Reactor

Como se observa en la Figura N° 4.4, el reactor consta de dos compartimientos rectangulares de acero inoxidable 316, los cuales están separados por dos empaaduras de teflón (Ver Figura N° 4.4.b) que sirven de soporte para la lámina o membrana de paladio, que separa ambos compartimientos, y que a su vez es el electrodo de trabajo (0,125 mm espesor; 99,99% de pureza; GoodFellow, 12,96 cm²). La lámina de paladio actúa como membrana permeable de átomos de hidrógeno, e interfase de reacción química para la hidrodesulfuración e/o hidrogenación.

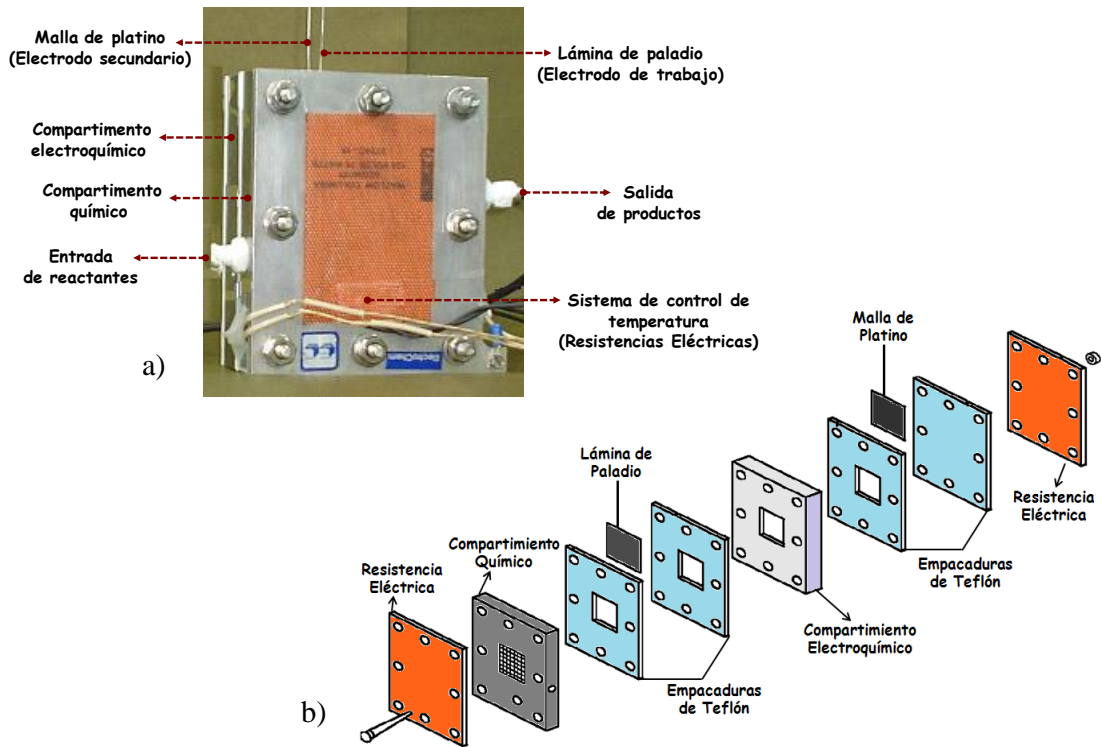


Figura N° 4.2. Reactor empleado en las reacciones asistidas electroquímicamente con hidrógeno atómico adsorbido sobre paladio: a) Vista frontal. b) Vista de las secciones que lo conforman.

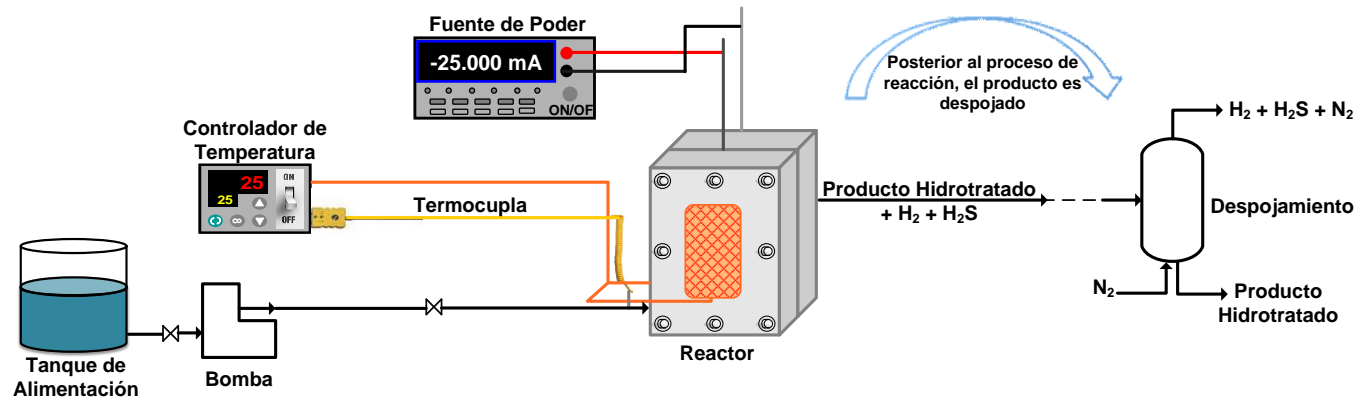


Figura N° 4.3. Diagrama esquemático del sistema de reacción abierto o en un sólo paso, para las pruebas de hidrodesulfuración e/o hidrogenación vía permeación de hidrógeno.

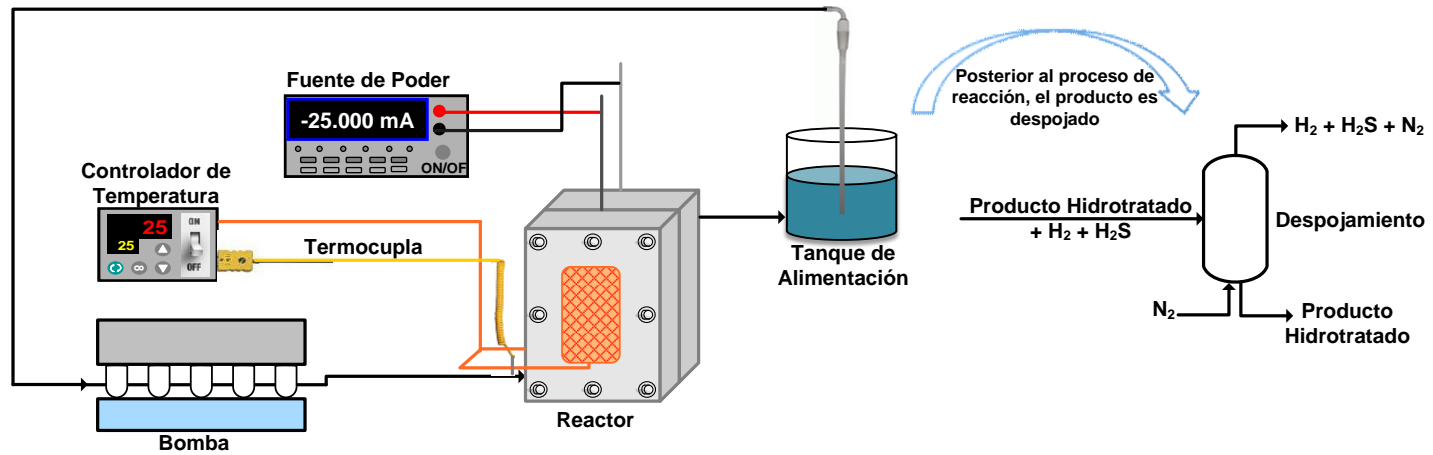


Figura N° 4.4. Diagrama esquemático del sistema de reacción cerrado o en recirculación total, para las pruebas de hidrodesulfuración e/o hidrogenación vía permeación de hidrógeno.

4.2.2.1. Compartimiento químico y electroquímico

En la Figura N° 4.5, se muestra una vista interna de los compartimientos que conforman el reactor. En el compartimiento electroquímico una solución electrolítica, promueve la generación galvanostática del H^\bullet por la descomposición del agua como es expresado en la reacción 3.6.

Por otro lado, la misma fue posible por el uso de una fuente de poder Keithley 2400, y por el empleo de una malla de platino (52 mesh; 99,9% de pureza; Alfa Aesar) como electrodo secundario. Dicho H^\bullet permea o difunde desde el compartimiento electroquímico al compartimiento químico, de manera tal que el hidrógeno adsorbido sobre paladio entra en contacto con el medio de reacción, en este caso, la nafta pesada con las especies a transformar (moléculas azufradas y/o moléculas insaturadas).

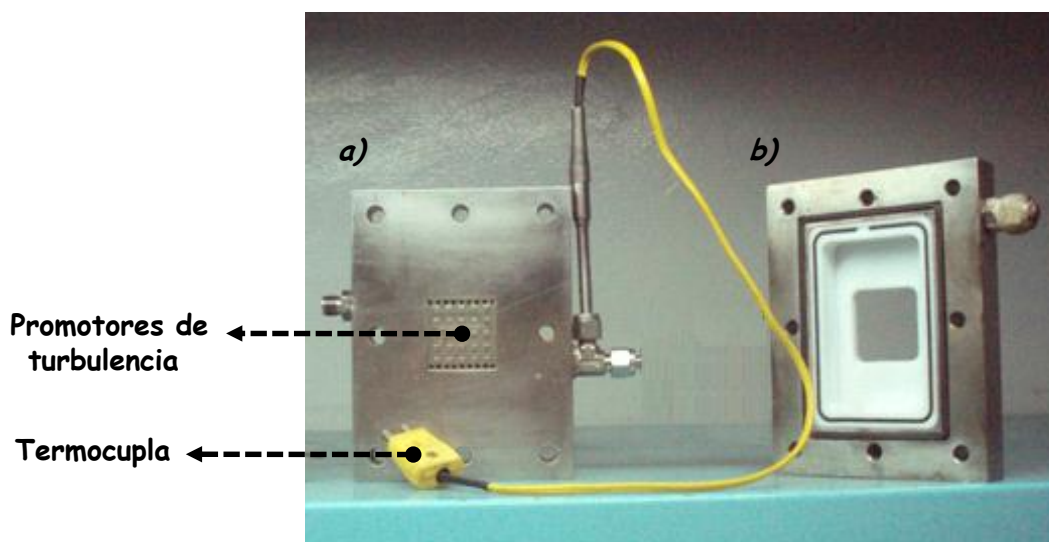


Figura N° 4.5. Vista interna de los compartimientos del reactor empleado en las reacciones asistidas electrolíticamente con hidrógeno atómico adsorbido sobre paladio: a) Compartimiento Químico.
b) Compartimiento Electroquímico.

4.2.2.2. Compartimiento de paladizado

Previo a cada experimento se realizó un pretratamiento químico a la lámina de paladio, y se modificó la superficie con negro de paladio únicamente del lado de la lámina que posteriormente se emplea como interfase de reacción química. Para la deposición del negro de paladio a 25 °C, se usó el sistema ilustrado en la Figura

Nº 4.4.a, pero en lugar del compartimiento químico presentado en la Figura Nº 4.5, se emplea un compartimiento de paladizado, cuya representación física puede ser observada en la Figura Nº 4.6. En dicho compartimiento se usa una solución de PdCl_4^{2-} 0,02M, preparada a partir de PdCl_2 (99,999% de pureza, Sigma-Aldrich) en HCl 1 M (GR, EM Science).

En el compartimiento electroquímico, se generó el H^\bullet mediante el uso de la fuente de poder Keithley 2400, empleando como medio electrolítico una solución de NaOH 0,1 M (98,6% de pureza, Sigma). El hidrógeno atómico adsorbido sobre la lámina de paladio, reaccionó con los iones de Pd de la solución de PdCl_2 , reduciéndolos a su estado elemental, para así formarse los depósitos de negro de paladio sobre la lámina.

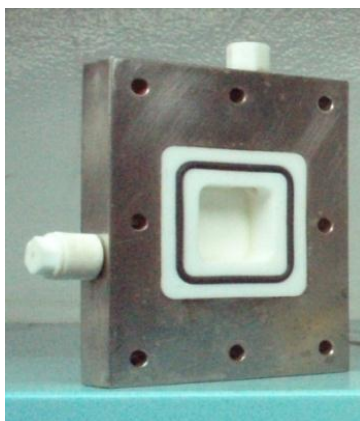


Figura Nº 4.6. Compartimiento empleado para la modificación de la superficie de la lámina de paladio, con negro de paladio.

4.3. DEFINICIÓN DE CASO DE ESTUDIO

La definición de un caso de estudio, consiste en delimitar el ámbito experimental del cual se va a partir, para poder llevar a cabo los ensayos inherentes en una investigación. Para el presente TEG, este paso consistió en definir tanto el modo de operación del sistema (de un sólo paso o por recirculación total), así como el solvente y las especies reactivas a utilizar.

4.3.1 Selección de modo de operación

Esta parte de la metodología involucró la evaluación a conveniencia, de ejecutar el plan experimental bajo un esquema de operación de un sólo paso o con recirculación

total, representado en la Figura N° 4.2 y 4.3, respectivamente. Para ello se evaluaron las ventajas y desventajas de cada modo de operación, desde el punto de vista de procesamiento e interpretación de resultados, para la selección y ajuste del modelo cinético. Adicionalmente, se diseñó y ejecutó un plan experimental exploratorio, con el objetivo de determinar los niveles de conversión obtenidos para cada modo operacional.

4.3.2 Selección de las moléculas modelo de los reactivos

Para la evaluación tanto de las reacciones de desulfuración como las de hidrogenación de olefinas, se seleccionó una molécula modelo en cada caso. Los criterios empleados para la selección fueron: la representatividad de la molécula (recurrencia en las naftas alimentadas a la unidad de hidrotratamiento previa a la unidad de reformación catalítica), grado de reactividad, y minimización de pérdidas por volatilidad (punto de ebullición).

4.3.3 Selección del solvente

Las opciones disponibles para la selección del solvente fueron n-heptano y nafta hidrotratada. Ambos solventes fueron evaluados sobre la base de sus ventajas y desventajas, lo cual incluyó su disponibilidad, costos y posibles interacciones con el sistema de reacción.

4.4. IDENTIFICACIÓN DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES

Para el desarrollo de un modelo cinético para reacciones de hidrotratamiento de naftas vía permeación de hidrógeno atómico generado electroquímicamente, primeramente se realizó una identificación de las variables o factores asociados al sistema, las cuales se encuentran listadas en la Tabla N° 4.1.

Tabla N° 4.1. Variables consideradas del proceso de hidrotreatmento de naftas vía permeación de hidrógeno atómico generado electroquímicamente.

| | Variabes (Factores) |
|-----------------|--|
| U ₁ | Temperatura (°C) |
| U ₂ | Presión (bar) |
| U ₃ | Flujo de Alimentación (ml/min) |
| U ₄ | Concentración del contaminante a remover (ppm o % p/p) |
| U ₅ | Densidad de corriente (mA/cm ²) |
| U ₆ | Tiempo de aplicación de corriente (min) |
| U ₇ | Tipo de solución electrolítica |
| U ₈ | Concentración de la solución electrolítica (mol/l) |
| U ₉ | Material de construcción del cátodo |
| U ₁₀ | Material de construcción del ánodo |
| U ₁₁ | Material a ser depositado sobre la membrana/cátodo |
| U ₁₂ | Espesor de la membrana (mm) |

4.5. SELECCIÓN DE VARIABLES OPERACIONALES

Posterior a la identificación de las variables experimentales, éstas fueron analizadas pasando por un proceso de segregación, para así definir cuáles de ellas podrían ser consideradas como variables operacionales o de control de proceso. Los posibles criterios de selección fueron los siguientes: viabilidad técnico-económica, fundamentos químicos/electroquímicos, trabajos previos realizados, y/o manejabilidad en una potencial operación comercial de una unidad de hidrotreatmento, para controlar los niveles de conversión y consecuentemente la calidad del producto. Esto con el fin de, que las variables seleccionadas sean posteriormente evaluadas mediante el análisis estadístico de su impacto sobre la conversión de las especies estudiadas.

4.6. DISEÑO DEL PLAN EXPERIMENTAL

Una vez seleccionadas las variables operacionales, el paso siguiente fue realizar el diseño de un plan experimental bajo el concepto de diseño estadístico de experimentos. Esta es una herramienta que permite estudiar simultáneamente la relación causa-efecto de las variables operacionales que se considere pueden influir sobre el comportamiento del proceso, a través de parámetros llamados respuestas que,

para el caso en estudio fue únicamente la conversión. Este concepto permite además, jerarquizar el impacto de dichos factores sobre las respuestas del proceso, minimizando la cantidad de experimentos respecto a una metodología matricial convencional.

Previamente, se definió el rango de estudio de cada variable o factor, asignando un nivel bajo (-1) y un nivel alto (+1) a considerar en la evaluación de su impacto sobre la remoción de azufre, y la conversión de moléculas insaturadas (ver Tabla N° 4.2). Luego el diseño estadístico de experimentos se llevó a cabo a través de matrices factoriales completas o matrices factoriales fraccionadas como se muestra en la Tabla N° 4.3. Las mismas toman en cuenta combinaciones de los niveles antes asignados, por lo que dependen tanto del número de variables operacionales consideradas, como del número de niveles asignados (en algunos casos pueden asignarse más de dos niveles de evaluación para cada factor, lo que permite una evaluación más exhaustiva en el rango considerado, a costa de una mayor esfuerzo experimental).

Cabe destacar que la metodología descrita se estudió en primera instancia de manera independiente para las reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación de olefinas. Por lo que las Tablas N° 4.2 y 4.3, se plantearon y evaluaron de manera independiente para el caso de remoción de azufre, y para el caso de saturación de olefinas, para así finalmente llevar a cabo el desarrollo del modelo cinético con los ensayos experimentales ya planteados.

Tabla N° 4.2. Dominio experimental de la matriz de experimentos, para la jerarquización de las variables operacionales según su impacto sobre la conversión.

| Factores | Nivel (-1) | Nivel (+1) |
|-----------------|-------------------|-------------------|
| V_1 | $N_{1,-1}$ | $N_{1,+1}$ |
| V_2 | $N_{2,-1}$ | $N_{2,+1}$ |
| V_3 | $N_{3,-1}$ | $N_{3,+1}$ |
| \vdots | \vdots | \vdots |
| V_n | $N_{n,-1}$ | $N_{n,+1}$ |

Donde:

V_i : variables operacionales seleccionadas.

$N_{i,-1}$ y $N_{i,+1}$: nivel bajo y alto respectivamente, correspondientes al rango de estudio a evaluar, de cada variable operacional seleccionada.

Tabla N° 4.3. Matriz de experimentos para la jerarquización de las variables operacionales según su impacto sobre la conversión.

| Factores | Experimento N° | | | | | |
|----------|----------------|------------|-----|-------|-------|------------|
| | 1 | 2 | 3 | | | Y |
| V_1 | $N_{1,-1}$ | $N_{1,+1}$ | ... | ... | ... | $N_{1,+1}$ |
| V_2 | $N_{2,+1}$ | $N_{2,-1}$ | ... | ... | ... | $N_{2,+1}$ |
| V_3 | $N_{3,-1}$ | $N_{3,+1}$ | : | : | : | $N_{3,-1}$ |
| : | : | : | : | : | : | : |
| V_n | $N_{n,+1}$ | $N_{n,-1}$ | ... | ... | ... | $N_{n,-1}$ |

4.7. EJECUCIÓN DEL PLAN EXPERIMENTAL

Una vez conocidas las instalaciones experimentales, y diseñado un plan experimental, se procedió a la ejecución del mismo.

Antes de cada experimento, las superficies de paladio (99.99% de pureza, espesor de $125\mu\text{m}$, área superficial geométrica de $A_{\text{geo}}=12.96\text{cm}^2$) se sometieron a un pre-tratamiento de tres pasos: (i) limpieza mecánica con papel lija (3M, N° 1500), (ii) decapado con agua regia; HCl (37%, Riedel-de Haën) y HNO_3 (65%, Riedel-de Haën) en proporciones 3:1, y (iii) lavado con agua desionizada (18Ω). Posteriormente se modificó la superficie por deposición de negro de paladio. La reacción de paladizado o preparación del negro de paladio, se llevó a cabo aplicando una densidad de corriente de -25 mA/cm^2 durante 3 horas en el compartimiento electroquímico, para lograr una superficie de negro de Pd con un factor de rugosidad de aproximadamente $S_r \approx 120-140$ (Báez y colaboradores, 2010), ya que el proceso de hidrotratamiento es altamente susceptible al suministro de H^\bullet y al incremento de los sitios activos.

En base a las principales etapas del proceso de hidrotratamiento asistido electroquímicamente vía permeación de hidrógeno, descritas en la Sección 3.2, la metodología se centró en la aplicación de una densidad de corriente durante intervalos de tiempo determinado, definidos según el diseño estadístico experimental.

4.8. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta etapa del trabajo se llevó a cabo el análisis y la interpretación de los resultados obtenidos en la ejecución del plan experimental, a fin de desarrollar el modelo cinético requerido.

4.8.1. Caracterización de productos mediante técnicas analíticas

Una vez realizado cada ensayo experimental, se procedió a la toma de muestras para analizar las concentraciones finales después de la reacción, ya sea de azufre o de olefinas, con el fin de determinar las conversiones respectivas.

Para el caso de los compuestos azufrados, se determinó la concentración final de azufre mediante el método de fluorescencia de rayos X (FRX), técnica que permite la cuantificación de azufre total por espectroscopia de longitud de onda dispersiva de rayos X en crudos y derivados del petróleo, que se encuentren en una sola fase, y sean líquidos en condiciones ambientales, licuables con un calentamiento moderado o solubles en solventes orgánicos, en el intervalo de concentración entre 10 mg/kg y 5% en peso. Adicionalmente, se evaluaron las muestras por la técnica de cromatografía de gases y quimiluminiscencia, que además de cuantificar los compuestos azufrados, identifica a los mismos, esto cual aportó la información necesaria sobre un posible mecanismo de reacción, en el caso en que se pudieron identificar especies intermediarias.

Para el caso de los compuestos insaturados, se determinó la concentración final de olefinas mediante la técnica de cromatografía de gases, adecuada para muestras de hidrocarburos con punto inicial de ebullición (IBP) menor que 250°C. Este método cubre la determinación de compuestos del tipo parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos y aromáticos (PIONA) hasta C₁₂. A continuación se presenta en la Tabla N° 4.4, las normas ASTM que corresponden a cada una de los análisis que fueron requeridos para la ejecución de la presente tesis de grado.

Tabla N° 4.4. Normas ASTM de los análisis empleados en el presente TEG.

| Análisis | Norma |
|---|----------------|
| Azufre Total por FRX | ASTM D-2632-98 |
| Azufre Discriminado por Cromatografía de gases y Quimiluminiscencia | ASTM D-5623-94 |
| PIONA para naftas y gasolinas | ASTM D-6733 |
| Gravedad Específica | ASTM D-1298 |
| Destilación Simulada | ASTM D-2887 |

4.8.2. Análisis estadístico

Una vez obtenidas las concentraciones finales tanto de azufre como de olefinas, en cada caso se identificaron las variables de mayor impacto sobre la conversión, a través de la estimación de los pesos de cada variable operacional mediante un análisis estadístico de las conversiones, empleando la metodología de la aproximación de Lenth, descrita en la sección de estudio cuantitativo de las respuestas, en los principios del diseño estadístico de experimentos en el marco teórico.

4.9. ELABORACIÓN Y AJUSTE DE MODELO CINÉTICO

La selección y ajuste de un modelo cinético para las reacciones de hidrotratamiento de naftas vía permeación de hidrógeno atómico generado electroquímicamente, se realizó siguiendo una modificación de la metodología descrita por Froment, 1979.

Dicha metodología se divide en dos etapas, que a juicio de Froment, 1979, son fundamentales en una investigación cinética. La primera se denomina: discriminación del modelo, descrita en las secciones 4.9.1 y 4.9.2, y la segunda: estimación de parámetros, descrita en la sección 4.10.

Discriminación del modelo:

Etapas que permite discernir entre varios modelos propuestos, identificando aquel que mejor reproduzca los datos experimentales. En el presente trabajo, se tomó como variable de comparación la raíz cuadrada del promedio del error porcentual al cuadrado, respecto a la concentración del reactivo en el producto. Esta etapa incluye el verificar si al menos alguno de los modelos propuestos se ajusta satisfactoriamente a los datos experimentales, y en caso contrario, se debió proponer y evaluar nuevos modelos.

4.9.1. Consideración de modelos cinéticos preliminares

En una investigación de la cinética de un proceso reactivo, por lo general no se conoce a *priori* cuál es el paso controlante o lento, y por lo tanto se desconoce la expresión matemática de la ecuación de velocidad, o modelo cinético. Por ello, a partir de la información proporcionada de los experimentos “preliminares”, se consideraron todos los posibles modelos cinéticos y se identificaron los pasos controlantes en cada caso, para proceder a una posterior evaluación de los mismos.

Los modelos cinéticos que se evaluaron, se presentan a continuación en el orden en que fueron planteados y evaluados. La matemática detrás de la evaluación de los modelos (resolución de los balances de masa), se desarrolla en el Apéndice C.

- Modelo Mecanicista:

En este modelo se presentan las ecuaciones de velocidad para el caso de adsorción sobre superficies catalíticas, donde las derivaciones de las relaciones se llevaron a cabo usando como medida la fracción de superficie que ha sido recubierta.

A continuación se presentan los mecanismos propuestos:

➤ Mecanismo 1:

Las premisas del mecanismo 1 propuesto son las siguientes:

- 1) La especie reaccionante se adsorbe sobre sitios metálicos de la misma naturaleza que aquellos sobre los que está adsorbido el H^{\bullet} (Ya hay sitios ocupados por el H^{\bullet} , producto de la difusión de éste desde el compartimiento electroquímico al compartimiento químico del reactor).
- 2) Las concentraciones de las especies azufradas u olefínicas adsorbidas sobre la superficie de reacción, están en equilibrio con las correspondientes concentraciones de las especies en la fase líquida.
- 3) Los pasos de reacción que implican adición/remoción de hidrógeno, así como ruptura/formación de enlaces, se encuentran en equilibrio, a excepción de aquellas reacciones cuyo producto sea H_2S .
- 4) El H_2S por ser un producto en fase gas, se desorbe de manera irreversible. No se asume en equilibrio de adsorción porque se opera a presión ambiente, y en

un sistema abierto, lo que implica pérdidas por volatilidad. Por tanto, el paso de reacción correspondiente tampoco se encuentra en equilibrio.

- 5) El hidrógeno que reacciona es el hidrógeno atómico adsorbido sobre la lámina de paladio.
- 6) El H^\bullet reacciona consigo mismo para formar H_2 gaseoso. Tampoco está en equilibrio de adsorción, por las mismas razones descritas anteriormente para el H_2S .

En la Figura N° 4.7, se muestra el mecanismo propuesto para la conversión de especies azufradas, construido a partir de las premisas 1 a la 6 antes mencionadas. De acuerdo con este mecanismo, la especie azufrada primeramente se adsorbe sobre un sitio activo vacío (*), luego de lo cual puede originar otras especies azufradas ($RH-S$ hasta RH^n-S) mediante hidrogenación, o mediante ruptura de enlaces carbono-hidrógeno (formando la especie $R'-S$), o desulfurarse directamente para formar sulfuro de hidrógeno y el hidrocarburo correspondiente. En el caso de las reacciones de hidrogenación en el esquema de reacción, no se muestra el hidrógeno explícitamente como reactivo, pero de manera cualitativa se representa en las especies intermediarias.

Análogamente, en la Figura N° 4.8 se presenta el mecanismo propuesto de conversión de olefinas. La especie luego de ser adsorbida puede en principio sufrir una hidrogenación del doble enlace (formando $R-R$), o isomerizarse para formar otras olefinas. Si bien se lo considera en el mecanismo, este último paso *a priori* se asume poco probable, pues en catálisis convencional requiere de una función ácida de Lewis en el catalizador (Fernández, 2001).

Además de los mecanismos propuestos de conversión en las Figuras N° 4.7 y 4.8, tanto en la HDS de especies azufradas, como en la hidrogenación de especies insaturadas, puede posiblemente estar ocurriendo en paralelo la evolución del hidrógeno atómico, ya sea por la recombinación química de Tafel (reacción 3.13), o bien por la desorción electroquímica; reacción de Heyrovsky (reacción 3.14).

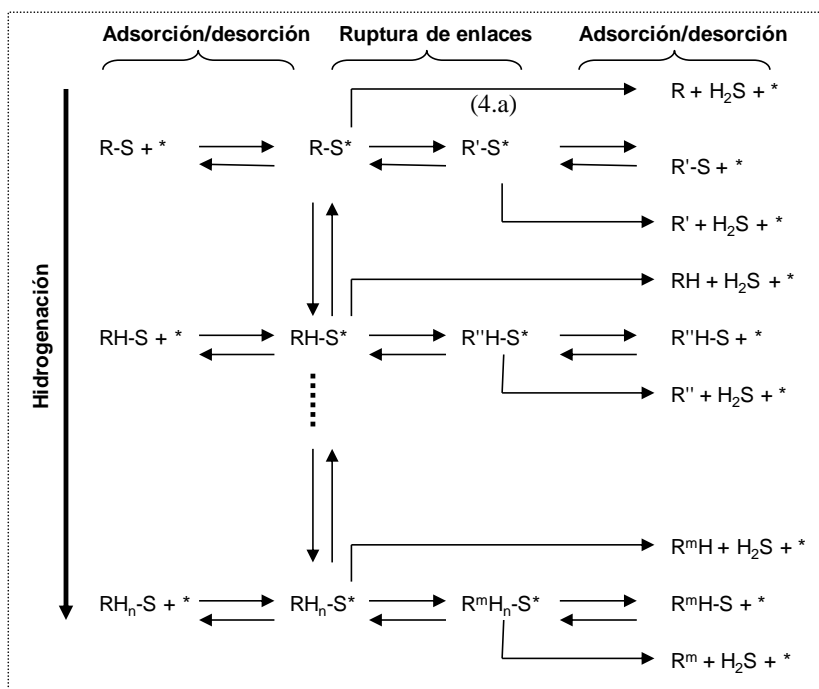


Figura N° 4.7. Mecanismo propuesto de conversión de especies azufradas.

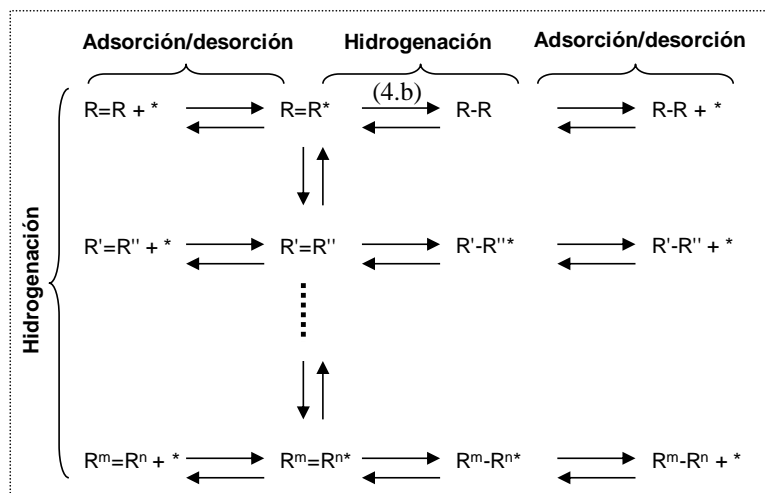


Figura N° 4.8. Mecanismo propuesto de conversión de especies insaturadas.

Para el Mecanismo 1 propuesto de conversión de especies azufradas y para el de especies insaturadas, si la reacción 4.a o en su defecto la reacción 4.b que involucran la especie reaccionante (Ver Figuras N° 4.7 y 4.8), es el paso lento o controlante, o si cualquier otra reacción subsiguiente es el paso lento, se obtiene la ecuación 4.1 o 4.2 respectivamente, que modelan el consumo de la especie reaccionante. El desarrollo de dichas expresiones cinéticas se presentan en el Apéndice D.

$$-r = k_r \times \frac{K_a \times [\text{especie}]_L \times (1 - \theta_{H^\bullet}) \times \theta_{H^\bullet}}{1 + K_a \times [\text{especie}]_L + \sum_{i=1}^n K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L} \quad (4.1)$$

$$-r = k_r \times \frac{K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L \times (1 - \theta_{H^\bullet}) \times \theta_{H^\bullet}}{1 + K_a \times [\text{especie}]_L + \sum_{i=1}^n K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L} \quad (4.2)$$

Donde:

$-r$: velocidad de desaparición de la especie reaccionante.

k_r : constante de velocidad específica.

K_a : constante de equilibrio de adsorción de la especie reaccionante.

K_{b_i} : constante de equilibrio de adsorción del intermediario “i”.

$[\text{especie}]_L$: concentración de la especie reaccionante en el líquido.

$[\text{Interm}_i]_L$: concentración del intermediario “i” en el líquido.

θ_{H^\bullet} : fracción de la superficie cubierta del hidrógeno atómico.

➤ Mecanismo 2:

Para el Mecanismo 2 propuesto, además de las premisas 2), 3), 4), 5) y 6) correspondientes al Mecanismo 1, presenta las siguientes:

- 1) La especie reaccionante se adsorbe sobre sitios metálicos de diferente naturaleza a los sitios en los cuales ya se encuentra el H^\bullet adsorbido.
- 2) No hay balance de sitios de H^\bullet . Ya que estos no compiten por los sitios activos sobre los que se adsorbe la especie reaccionante. Se asume que éstos son repuestos por difusión de H^\bullet a través de la membrana.

➤ Mecanismo 3:

Para el Mecanismo 3 propuesto, además de las premisas 2), 3), 4), 5) y 6) correspondientes al Mecanismo 1, y la premisa 3) correspondiente al Mecanismo 2, se presenta la siguiente:

- 1) La especie reaccionante se adsorbe reversiblemente sobre el H^\bullet , o bien sobre sitios metálicos de diferente naturaleza a los sitios en los cuales ya se encuentra el H^\bullet adsorbido.

Para el Mecanismo 2 propuesto, de conversión de especies azufradas y para el de especies insaturadas, si la reacción 4.a o en su defecto la reacción 4.b que involucran

la especie reaccionante (Ver Figuras N° 4.7 y 4.8), es el paso lento o controlante, o si cualquier otra reacción subsiguiente es el paso lento, se obtiene la ecuación 4.3 o 4.4 respectivamente que modelan el consumo de la especie reaccionante. Por otro lado, se obtiene la ecuación 4.5 o 4.6 respectivamente, bajo la premisa de que la especie reaccionante se adsorbe reversiblemente sobre el H^{*} (Mecanismo 3).

$$-r = k_r \times \frac{K_a \times [\text{especie}]_L \times [H^*]}{1 + K_a \times [\text{especie}]_L + \sum_{i=1}^n K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L} \quad (4.3)$$

$$-r = k_r \times \frac{K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L \times [H^*]}{1 + K_a \times [\text{especie}]_L + \sum_{i=1}^n K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L} \quad (4.4)$$

$$-r = k_r \times \frac{[\text{especie}]_L}{1 + K_a \times [\text{especie}]_L + \sum_{i=1}^n K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L} \quad (4.5)$$

$$-r = k_r \times \frac{[\text{Interm}_i]_L}{1 + K_a \times [\text{especie}]_L + \sum_{i=1}^n K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L} \quad (4.6)$$

Donde [H^{*}] es la concentración superficial del hidrógeno atómico.

El esquema de reacciones tanto para las especies azufradas como para las olefinas, es equivalente a los mostrados en las Figuras N° 4.7 y 4.8, respectivamente, para los Mecanismos 2 y 3. Sin embargo, se modifica el balance de sitios en el desarrollo de las expresiones cinéticas de cada mecanismo presentadas en el Apéndice D. De igual manera, la evolución del hidrógeno atómico es posible que ocurra en paralelo como fue señalado anteriormente para el Mecanismo 1.

En caso de no ser cuantificable la concentración del intermediario, las ecuaciones 4.2, 4.4, y 4.6, pueden reescribirse como las ecuaciones 4.1, 4.3 y 4.5, respectivamente, en vista de que los pasos previos al consumo del intermediario están en equilibrio, y al final todo vuelve a la concentración de la especie reaccionante, y la constante de reacción absorbe todas las constantes de equilibrio atribuidas a los intermediarios.

- Modelo empírico:

En esta sección se presenta la ecuación de velocidad correspondiente a un típico modelo de ley de potencia, en la cual la reacción puede ser de cualquier orden “n”, como se indica a continuación.

$$-r = k_r \times [\text{especie}]_L^n \quad (4.7)$$

- Modelo de difusión con reacción química:

Las reacciones heterogéneas, principalmente las de tipo líquido-sólido, exhiben un comportamiento complejo por posibles interacciones entre los procesos físicos y químicos involucrados, en otras palabras, cuando se presenta resistencia externa a la transferencia de masa. Lo anterior da lugar a un modelo de difusión con reacción química, donde la velocidad global de reacción ($-\bar{r}$) es función tanto de la constante de velocidad, como del coeficiente de transferencia de masa (k_d), como se muestra en la ecuación 4.8 (Perry, 1973). El desarrollo de las expresiones que definen el modelo de difusión con reacción química se presentan en el Apéndice E.

$$-\bar{r} = \frac{k_c \times k_d}{k_d + k_c} \times C_{Am} \quad (4.8)$$

Donde:

C_{Am} : concentración de A en el seno del líquido.

k_c : constante de velocidad de reacción por unidad de área.

k_d : coeficiente de transferencia de masa, que viene representado por la siguiente expresión (Tzanetakis, 2004):

$$k_d = a'Q^b \quad (4.9)$$

Donde:

a' : constante definida según se muestra en el Apéndice E.

Q : flujo volumétrico de alimentación (m^3/s).

b : potencia cuyo valor ≥ 0 .

Ahora bien, si se quiere involucrar el efecto de una variación en la separación entre la superficie (membrana de Pd) y la pared de la celda (pared del compartimiento de reacción química), a fin de un posterior escalamiento de la unidad de hidrotratamiento de nafta vía permeación de hidrógeno atómico generado electroquímicamente; el coeficiente de transferencia de masa viene definido por:

$$k_d = a'Q^b \left[\frac{1}{S} \left(\frac{2(W \cdot S)}{W+S} \right) \right]^c \quad (4.10)$$

Donde:

S : separación entre la superficie (membrana de Pd) y la pared de la celda (pared del compartimiento de reacción química) (m).

W: ancho del electrodo (m).

c: potencia cuyo valor ≥ 0 .

La ecuación (4.8) indica que cuando $k_C \gg k_d$, es decir, cuando la transferencia de masa es el paso controlante:

$$-\bar{r} = k_d \times C_{Am} \quad (4.11)$$

Por otro lado si $k_d \gg k_C$, es decir, la reacción química es el paso controlante, se tiene que:

$$-\bar{r} = k_C \times C_{Am} \quad (4.12)$$

La expresión anterior implica, que la velocidad de consumo se modela según una expresión de orden uno respecto a la concentración de la especie reaccionante.

4.9.2. Discriminación de modelos cinéticos

Seguidamente se evaluó cada modelo con los resultados obtenidos de cada experimento que constituyó la matriz experimental, es decir, se evaluó cada modelo a las condiciones de operación indicadas en dicho estudio estadístico. Posterior a ello, se propusieron criterios de aceptación del modelo para poder discriminar e incluso rechazar alguno de ellos, según lo descrito por Froment, 1979. Entre los posibles criterios, se encuentra que los parámetros deben ser positivos, y la pre-selección del modelo se basa en el mejor ajuste. En otras palabras, estadísticamente la pre-selección se hizo bajo la premisa de aquel modelo que presentó el menor valor de la raíz cuadrada del promedio del error porcentual al cuadrado (o RMSE por sus siglas en inglés *root mean square percent error*), es decir, aquel modelo en el que haya sido minimizado el grado de dispersión entre los valores predichos y los valores experimentales, el cual será calculado mediante la siguiente expresión estadística, la cual toma en cuenta el error relativo de las mediciones:

$$E = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (r_i)^2} \quad (4.13)$$

Donde:

E: la raíz cuadrada del promedio del error porcentual al cuadrado.

n: el número de experimentos.

$$r_i = \left[\frac{\text{Concentración final}_{predicha} - \text{Concentración final}_{experimental}}{\text{Concentración final}_{experimental}} \right] \times 100.$$

4.10. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

Si la discriminación del modelo se ha logrado, y se verifica la existencia de dos o más modelos competitivos que reproduzcan las tendencias experimentales, en cuyo caso deben realizarse experimentos adicionales que permitan seleccionar el mejor de éstos, además de obtener mayor precisión en las estimaciones de los parámetros. Lo anterior implicar evaluar la necesidad de generar datos experimentales adicionales, para mejorar la sensibilidad del modelo para cierta(s) variable(s) operacional(es) o factor(es). Esta actividad se denomina Diseño experimental extendido.

Por el contrario, si uno de los modelos de prueba ha sido pre-seleccionado como el adecuado, incluso es necesario con frecuencia verificar los parámetros del modelo, en comparación con los valores obtenidos a partir del procedimiento de discriminación.

Froment realiza las estimaciones y cálculos estadísticos para diferentes datos experimentales, mediante la experiencia secuencial de discriminación, con el fin de ilustrar que tipo de experimentos deben realizarse seguidamente, para determinar todos los parámetros de manera significativa, y disminuir la cantidad de incertidumbre asociada con las estimaciones de los parámetros.

En este trabajo, fue necesario plantear una nueva matriz de experimentos, que permitió evaluar las variables en otro(s) nivel(es) dentro o fuera del rango establecido para cada variable en la matriz de experimentos del estudio estadístico en la identificación de las variables operacionales de mayor impacto sobre la conversión de moléculas azufradas e insaturadas. Esto ayudó a disminuir la incertidumbre en la estimación de los parámetros, principalmente en aquellos modelos cinéticos que presentan más de dos parámetros ajustables, que requirieron más de dos variaciones en los niveles de cada variable.

Por lo que, ya identificadas experimentalmente las variables de impacto, se planteó un nuevo dominio para el diseño experimental extendido, únicamente con los factores más marcados sobre la conversión (ver Tabla N° 4.5). Consecutivamente, se trazó una

matriz experimental (ver Tabla N° 4.6) que permitió evaluar las variables en un rango tal, que se recabaron los datos adicionales necesarios para mejorar la sensibilidad del modelo para cierta(s) variable(s) operacional(es), y para la estimación óptima de los parámetros del mismo.

Tabla N° 4.5. Dominio experimental de la matriz de diseño experimental extendido.

| Factores | Nivel (1) | Nivel (2) | ... | Nivel (p) |
|-----------------|------------------|------------------|------------|------------------|
| V_1 | $N_{1,1}$ | $N_{1,2}$ | : | $N_{1,p}$ |
| V_2 | $N_{2,1}$ | $N_{2,2}$ | : | $N_{2,p}$ |
| : | : | : | : | : |
| V_n | $N_{n,1}$ | $N_{n,2}$ | q | $N_{n,p}$ |

Donde:

$N_{i,1}$, $N_{i,2}$ y $N_{i,p}$: nivel bajo, intermedio y alto respectivamente, correspondientes al rango de estudio a evaluar, de cada variable operacional seleccionada.

4.11. EVALUACIÓN, Y SELECCIÓN FINAL DEL MODELO CINÉTICO

Seguidamente, una vez ejecutados los experimentos complementarios, se re-evaluó el o los modelos cinéticos pre-seleccionados en la discriminación, considerando tanto las condiciones de operación indicadas en el estudio estadístico como las nuevas condiciones evaluadas en los experimentos adicionales que fueron planteados. De esta manera, se compararon los errores de cada modelo, es decir, el valor de la RMSE, buscando el menor valor entre ellos, para finalmente seleccionar el mejor modelo que ajustó los datos experimentales.

Tabla N° 4.6. Matriz de experimentos del diseño experimental extendido.

| Factores | Experimento N° | | | | |
|-----------------|-----------------------|-----------|--------------|--------------|-------------|
| | 1 | 2 | | | Z |
| V_1 | $N_{1,1}$ | $N_{1,1}$ | $N_{1,2}$ | ... | $N_{1,p-1}$ |
| V_2 | $N_{2,2}$ | $N_{2,p}$ | $N_{2,1}$ | ... | $N_{2,p-1}$ |
| : | : | : | : | : | : |
| V_n | $N_{n,p}$ | $N_{n,p}$ | $N_{n,p-1}$ | ... | $N_{n,1}$ |

4.12. VALIDACIÓN DE RESULTADOS

A fin de validar los resultados obtenidos, se plantea la metodología de validación cruzada descrita en la investigación de Dávila, 2011. Dicha metodología consiste en

dividir los datos experimentales en dos subconjuntos, de manera tal, de realizar un ajuste independiente para cada uno de ellos. Los datos experimentales a considerar para la validación cruzada, deberán incluir tanto los obtenidos de la matriz de diseño estadístico de experimentos para determinar las variables de impacto sobre la conversión, como aquellos resultados producto de las experiencias complementarias realizadas para mejorar los ajustes, y efectuar la selección final del modelo cinético. Para la validación cruzada sólo se consideran aquellos grupos de datos que tengan una recurrencia tal, que permitan su distribución equitativa en los dos subconjuntos. La raíz cuadrada del promedio del error porcentual al cuadrado es calculada para el ajuste correspondiente a cada subconjunto de datos, y comparada con el valor obtenido con el conjunto completo de datos, para una seguida verificación de la desviación entre ellos. Luego, el subconjunto de datos 1 es evaluado en el ajuste obtenido a partir del subconjunto de datos 2, y viceversa, para, de igual manera, determinar la magnitud de la raíz cuadrada del promedio del error porcentual al cuadrado, con el objeto de comparar la desviación entre ambos ajustes.

4.13. VERIFICACIÓN DE POSIBLES INTERACCIONES ENTRE LAS REACCIONES DE HIDROGENACIÓN E HDS.

Seguidamente, se planteó un plan experimental con el fin de evaluar el hidrotratamiento de una alimentación sintética que contenía tanto moléculas modelo de un compuesto insaturado, como de un compuesto azufrado. Esto con el fin de poder determinar posibles interacciones entre las reacciones de hidrogenación e HDS.

4.14. EVALUACIÓN CON CARGA REAL

Seguidamente a la elaboración del modelo cinético y a la validación del mismo, se procedió a realizar una evaluación de una alimentación real de nafta a reformación. Para ello se planteó un último plan experimental que permitió con los resultados obtenidos, evaluar la desviación que presenta el modelo cinético ajustado para una molécula modelo de tiofeno, respecto de una experiencia con carga real, la cual contiene cientos de compuestos sulfurados.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se describen los resultados obtenidos, así como sus respectivos análisis e interpretaciones, que permitieron alcanzar los objetivos inicialmente planteados en la ejecución del presente Trabajo Especial de Grado, destinado al desarrollo de un modelo cinético para reacciones de hidrotratamiento de naftas vía permeación de hidrógeno atómico generado electroquímicamente

5.1. DEFINICIÓN DEL CASO DE ESTUDIO

Para el desarrollo de un modelo cinético, es necesario conocer las condiciones de entrada del reactor, tales como reactantes y composición de la alimentación, así como el modo de operación, es decir, si es un reactor que se maneja por cargas, si es continuo, etc. Estas son variables que deben ser escogidas antes de efectuarse el estudio del desarrollo del modelo cinético.

Con el fin de delimitar el ámbito experimental para las pruebas de hidrodesulfuración y saturación de olefinas vía permeación de hidrógeno atómico, primeramente se plantearon, en los casos que fueron necesarios, experimentos preliminares destinados a definir el modo de operación del sistema (de un sólo paso o con recirculación total), así como el solvente y las especies reactivas a utilizar.

5.1.1. Selección del modo de operación

La instalación experimental en la cual se llevaron a cabo los diversos ensayos inherentes a la investigación planteada, disponía de facilidades para operar en un sistema abierto (o de un sólo paso), o en un circuito cerrado (con recirculación total). Para la selección entre ambos modos de operación, se evaluaron las ventajas y desventajas de cada opción, desde el punto de vista de procesamiento e interpretación de resultados, para la selección y ajuste del modelo cinético. La Tabla N° 5.1

presentada a continuación, muestra una comparación entre las ventajas y desventajas de ambos modos de operación.

Tabla N° 5.1. Ventajas y Desventajas de los modos de operación de un sólo paso o con recirculación total, del sistema de reacción empleado para las pruebas de hidrodesulfuración y saturación vía permeación de hidrógeno.

| | Operación de un sólo paso | Operación con recirculación total |
|--------------------|---|---|
| Ventajas | <ul style="list-style-type: none"> .- Resultados fácilmente utilizables para el escalamiento del proceso, debido a su similitud con el modo de operación de una unidad a escala comercial. .- Aísla de manera efectiva el reactor, minimizando el impacto y posible error introducido por otros elementos en el montaje experimental. .- Facilita el balance de masa y por tanto la interpretación de los resultados | <ul style="list-style-type: none"> .- Para flujos de alimentación bajos, permite recolectar cantidad suficiente de productos. .- Permite recircular el producto de la salida del reactor, favoreciendo un mayor tiempo de residencia. |
| Desventajas | <ul style="list-style-type: none"> .- Por operar en un sólo paso, el tiempo de residencia es bajo, particularmente para flujos altos, por lo que las conversiones pueden ser bajas. .- Para bajos flujos de alimentación, el desplazamiento del volumen muerto (8 ml aprox.) en el reactor comienza a introducir errores sobre las mediciones. | <ul style="list-style-type: none"> .- Dificulta la obtención de la ecuación de velocidad, puesto que varía la concentración del reactivo en el transcurso del tiempo. |

En primera instancia, el modo de operación de un sólo paso luce más apropiado, debido a su similitud con un proceso a escala comercial, al facilitar el balance de masa, y por tanto el análisis de resultados. Sin embargo, los niveles de conversión obtenidos para este esquema se encontraron dentro del error de la técnica analítica. Por tanto dichos resultados no podrían ser utilizados para el ajuste de un modelo cinético. Por su parte, el sistema con recirculación total, a pesar de presentar mayor dificultad para el análisis y procesamiento de los resultados, mostró conversiones mayores, lo que hace a dicho montaje el más apropiado para la selección y ajuste de un modelo sensible a variaciones en las condiciones de operación.

Como caso base para la selección del modo de operación, se tomó el trabajo de D'Elia y colaboradores, 2010, quienes trabajaron bajo las siguientes condiciones: temperatura de 25 °C, presión ambiente, y una densidad de corriente de $-1,92 \text{ mA/cm}^2$. Por otra parte, la selección del modo de operación se evaluó para reacciones de hidrodesulfuración.

El solvente empleado fue nafta hidrotratada, y la molécula modelo de estudio, tiofeno. Para la operación en un sólo paso, se emplearon alimentaciones de aproximadamente 525 y 625 ppm de azufre; se realizaron dos experimentos de prueba a diferentes flujos (3 ml/min y 0,7 ml/min), recolectando producto a la salida del reactor durante un tiempo de 10 minutos, y los resultados se muestran en la Figura N° 5.1. Por otra parte, para la operación por carga se empleó una alimentación de aproximadamente 575 ppm de azufre y se realizaron dos experimentos exploratorios a diferentes flujos de recirculación (16 ml/min y 160 ml/min), para un tiempo de reacción alrededor de una hora; los resultados se muestran en la Figura 5.2.

Como puede observarse en la Figura N° 5.1, en operación de un sólo paso las conversiones son extremadamente bajas, observándose incluso que para un flujo de alimentación de 3 ml/min, las concentraciones de azufre en el producto caen en el error de la concentración de la alimentación. Por su parte, para el sistema por cargas (Figura N° 5.2) se obtuvieron concentraciones de azufre en el producto que pueden ser diferenciadas de la alimentación.

Los cambios en concentración del reactivo o reactante entre la corriente de entrada y salida, deben ser suficientemente amplios al no disponer de técnicas analíticas de alta precisión para determinar los pequeños cambios en la concentración. Por tanto, esta restricción impuso la limitación de utilizar el modo de operación con recirculación.

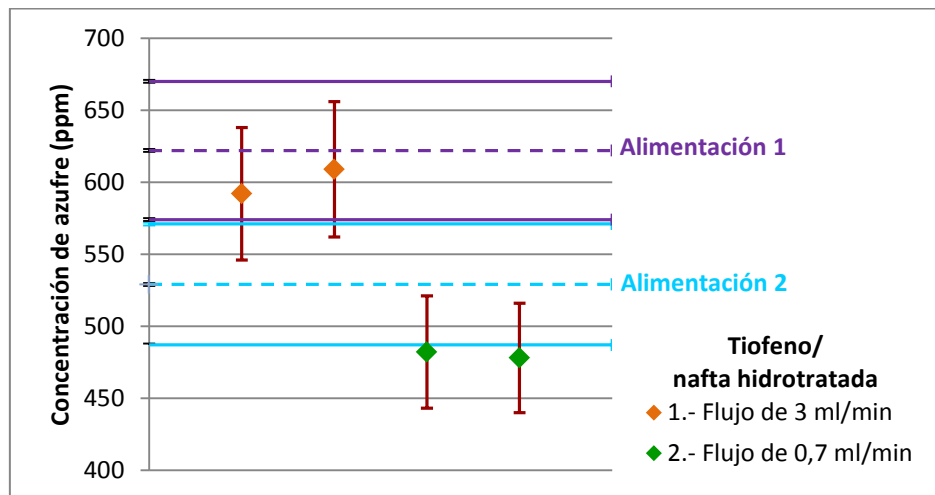


Figura N° 5.1. Concentración de azufre en los productos de reacción operando en un sistema abierto (o de un sólo paso).

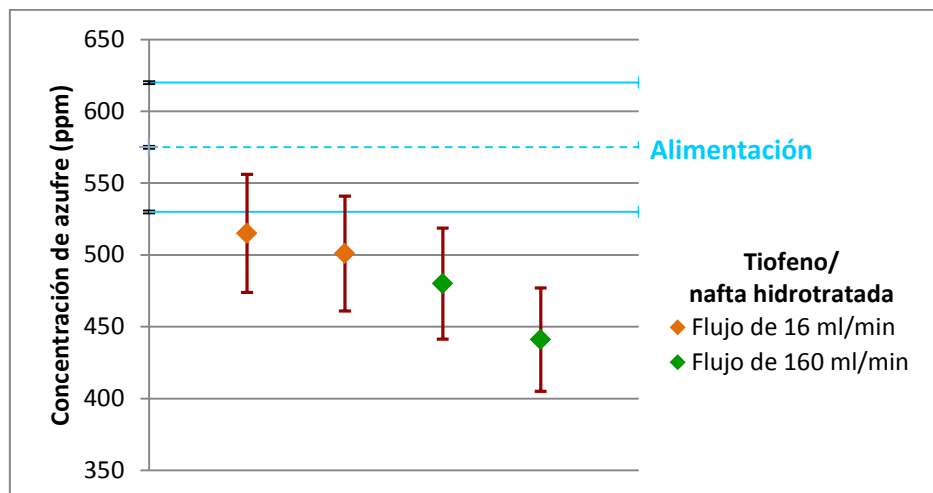


Figura N° 5.2. Concentración de azufre en los productos de reacción operando en un circuito cerrado (o con recirculación total).

5.1.2. Selección del reactivo

.- Especie Azufrada:

El conocimiento de la naturaleza exacta de los compuestos de azufre de las naftas procesadas en una unidad de hidrotratamiento (NHT), sirvió como base para la selección del reactivo azufrado. La carga a la NHT, suele contener principalmente mercaptanos, sulfuros, disulfuros y tiofenos. Por lo general los compuestos tiofénicos son los compuestos azufrados menos reactivos respecto a los demás, y típicamente son utilizados en estudios cinéticos. Por lo anterior, se seleccionó la molécula más sencilla de esta familia, el tiofeno, como reactivo modelo para la investigación. Las propiedades más importantes del mismo se presentan en la Tabla N° 5.2.

Tabla N° 5.2. Propiedades físicas del tiofeno.

| Propiedades físicas | |
|---|-------|
| Peso Molecular (g/mol) | 84,14 |
| Punto de ebullición (°C) | 84 |
| Densidad (del líquido) (g/cm ³) | 1,063 |

.- Especie Insaturada:

Por otro lado, considerando que una nafta enviada a la NHT puede presentar olefinas y di-olefinas (éstas últimas en menor proporción), y que el hidrotratamiento no convencional según trabajos previos (sección 2.3.) no ha sido estudiado para la

hidrogenación de compuestos insaturados, se incluyó en el estudio la hidrogenación de una olefina.

Uno de los criterios de selección fue el peso molecular. La molécula modelo seleccionada debe encontrarse dentro del rango de ebullición de las naftas pesadas, comúnmente procesadas en las unidades NHT, por lo que su número de átomos de carbono debe estar en 6 y 11.

Adicionalmente, ya que no ha sido estudiada anteriormente la saturación de olefinas en este sistema, se decidió que la molécula seleccionada debe ser la de mayor reactividad dentro de aquellas de un mismo peso molecular, lo cual depende de la posición del doble enlace. Por ello se seleccionó una alfa-olefina (olefina terminal). Es bien conocido que las alfa-olefinas presentan el doble enlace en el extremo de la cadena (por ejemplo, 1-buteno), son menos estables que las disustituidas (por ejemplo, 2-buteno), y éstas a su vez son menos estables que las trisustituidas (por ejemplo, 2-metil 2-buteno). En pocas palabras, al aumentar el grado de sustitución, se llega a estabildades mayores haciéndolas menos reactivas.

En función de los criterios anteriores, se seleccionó el 1-octeno como molécula modelo, ya que por su peso molecular, conlleva a menores pérdidas por volatilidad (comparado con olefinas de menor tamaño). Las propiedades físicas más importantes del 1-octeno, se presentan en la Tabla N° 5.3.

Tabla N° 5.3. Propiedades físicas del 1-octeno.

| Propiedades físicas | |
|---|--------|
| Peso Molecular (g/mol) | 112,21 |
| Punto de ebullición (°C) | 122,5 |
| Densidad (del líquido) (g/cm ³) | 0,715 |

5.1.3. Selección del solvente

De entre las opciones disponibles de solventes, se seleccionó la nafta pesada hidrotratada por hacer más representativa la alimentación a una carga real, permitiendo asemejar el proceso a la situación que se vive en operaciones de refinería. Además de todo lo anterior, la nafta hidrotratada no presenta compuestos que pudieran reaccionar con el hidrógeno atómico (como azufrados o insaturados); considerando *a priori* que la hidrodesaromatización de los compuestos aromáticos

que presenta (mono-aromáticos), es poco probable. En la Tabla N° 5.4 se presentan las propiedades más importantes de la nafta hidrotratada.

Tabla N° 5.4. Propiedades de la nafta hidrotratada.

| Composición de nafta por grupos | |
|--|----------------|
| Parafinas (% p/p) | 21,380 |
| Isoparafinas (% p/p) | 31,104 |
| Olefinas (% p/p) | 0,000 |
| Naftenos (mono-naftenos) (% p/p) | 33,912 |
| Aromáticos (mono-aromáticos) (% p/p) | 12,755 |
| Azufre (ppm) | < 1 |
| Propiedades Físicas | |
| Rango de ebullición (°C) | (79,9 – 226,2) |
| Densidad (g/cm ³) | 0,74826 |
| Viscosidad | |

5.2. SELECCIÓN DE VARIABLES OPERACIONALES

Una vez consideradas las variables del proceso de hidrotratamiento de naftas vía permeación de hidrógeno atómico generado electroquímicamente (Ver Tabla N° 4.1). En la Tabla N° 5.5 se presentan aquellas variables que fueron seleccionadas para ser evaluadas mediante un análisis estadístico de su impacto sobre la conversión de las especies estudiadas, así como aquellas que fueron descartadas. Seguidamente, se presentan las respectivas justificaciones de por qué fueron o no seleccionadas.

Tabla N° 5.5. Variables seleccionadas para ser evaluadas mediante un análisis estadístico de su impacto sobre la conversión de las especies estudiadas

| Variables Seleccionadas | Variables descartadas |
|--|--|
| Flujo de Alimentación (ml/min) | Temperatura (°C) |
| Concentración del contaminante a remover (ppm o % p/p) | Presión (bar) |
| Densidad de corriente (mA/cm ²) | Tipo de solución electrolítica |
| Tiempo de aplicación de corriente (min) | Concentración de la solución electrolítica (mol/l) |
| | Material de construcción del cátodo |
| | Material de construcción del ánodo |
| | Material a ser depositado sobre la membrana/cátodo |
| | Espesor de la membrana (mm) |

5.2.1. Variables seleccionadas

.- Flujo de Alimentación: en el hidrotratamiento convencional este parámetro se reporta por unidad de volumen de reactor o de masa o volumen de catalizador, lo que es conocido como velocidad espacial. Para el montaje experimental operando en un

circuito cerrado, constituye lo que sería el flujo de recirculación a través del reactor. Esta variable fue seleccionada para determinar el impacto del tiempo de contacto de la carga con la superficie reactiva del reactor, así como detectar posibles limitaciones de transferencia de masa.

.- Concentración del contaminante a remover: la composición de la alimentación es uno de los parámetros de operación que se consideró evaluar, ya que la dependencia con la concentración define la forma del modelo cinético, es decir, el orden de reacción.

.- Densidad de corriente: es uno de los principales parámetros que controlan los procesos electrolíticos, que para el caso en estudio es la electrólisis del agua, la cual provee el H^\bullet necesario para las reacciones de hidrotreatmento. Por lo tanto, dicha variable fue seleccionada de entre las variables de proceso para determinar indirectamente, mediante el suministro de H^\bullet , su impacto sobre la conversión de las especies a estudiar.

.- Tiempo de aplicación de corriente: entre las variables de mayor importancia para los procesos electrolíticos, además de la densidad de corriente aplicada, se tiene el tiempo de aplicación de la misma. Sobre la base de las leyes de Faraday, se tiene que ambas variables permiten la determinación de la cantidad de H^\bullet generado. En el Apéndice F se presenta la relación de la densidad de corriente y la aplicación de la misma, sobre la cantidad de H^\bullet generado, mediante la aplicación de la primera ley de Faraday

5.2.2. Variables descartadas

.- Temperatura: La principal justificación que haría que el proceso de hidrogenación de olefinas y desulfuración asistido electroquímicamente sea más atractivo al proceso convencional, es porque es un esquema de proceso más sencillo que opera a condiciones de temperatura y presión ambiente. Por otro lado, la reacción de recombinación de H^\bullet para forma H_2 se ve favorecida al incrementar la temperatura (D'Elia y colaboradores, 2011). Por lo anterior, no se consideró manipular la temperatura durante el proceso de reacción, debido a que además existen limitaciones

de equipo para ajustar en un rango amplio dicha variable y evaluar su impacto sobre la conversión de las especies azufradas y olefínicas.

.- Presión: no fue seleccionada debido a que el montaje experimental opera abierto a la atmósfera, por lo que no permite evaluar cambios en la presión de operación. Además, la celda de reacción no soporta presiones altas, ya que es propensa a fugas incluso operando a presión ambiente. Por otra parte, las reacciones ocurren con hidrógeno atómico (H^\bullet) sobre la superficie de paladio y, la recombinación del hidrógeno atómico para formar hidrógeno molecular se asume irreversible, por lo que no se espera observar efecto de esta variable sobre la conversión.

.- Tipo de solución electrolítica: la solución electrolítica dependerá del tipo de electrolito, el cual puede ser débil o fuerte, del medio, el cual puede ser ácido o básico y, finalmente, de la especie seleccionada. En el proceso de hidrotatamiento asistido electroquímicamente, se emplea un electrolito fuerte ya que favorece la conductividad eléctrica en mayor grado que un electrolito débil.

En vista de que la cinética de generación del H^\bullet adsorbido sobre paladio, se ve beneficiada en medios alcalinos sobre medios ácidos, y en pH básicos se ve desfavorecida la evolución de H_2 (reacción indeseada) (Bruzzoni, 2002), se emplearán medios alcalinos para la generación del H^\bullet .

Ahora bien, entre los principales medios básicos usados en los procesos electrolíticos, se encuentran soluciones de NaOH y KOH. El empleo de una u otra no difiere significativamente, de hecho esto puede observarse con las conductividades eléctricas estimadas para cada una, presentadas en la Tabla N° 5.6. La diferencia fundamental entre ellas viene dada por el contra-ión, presentando un mayor tamaño el catión K^+ que el catión Na^+ .

Durante la electrólisis del agua en el compartimiento electroquímico, tanto el H^\bullet generado como el contra-ión en disolución, pueden adsorberse en la superficie de la membrana. Mientras mayor sea el tamaño del contra-ión, mayor será la fuerza de las interacciones de Pd-catión, lo que disminuirá en mayor medida la adsorción del H^\bullet (reactivo de interés). Sin embargo las interacciones de los cationes K^+ y Na^+ con electrodos metálicos es aproximadamente igual (Grdeñ, 2008). Sobre la base de todo

lo fundamentado anteriormente, se empleará como solución electrolítica una solución de NaOH, por ser más común y menos costoso en comparación con el KOH. De esta manera, en primera instancia este parámetro puede ser descartado en el estudio estadístico de las variables de impacto.

Tabla N° 5.6. Conductividades eléctricas para soluciones de NaOH y KOH a diferentes concentraciones molares.

| Solución Electrolítica | Conductividad (μS/cm) |
|-------------------------------|------------------------------|
| NaOH 0,1 M | 21,33 |
| KOH 0,1 M | 21,25 |
| NaOH 1 M | 179,73 |
| KOH 1 M | 176,38 |

.- Concentración de la solución electrolítica: si una solución electrolítica tiene mayor concentración que otra, la más concentrada tendrá mayor conductividad por tener más iones, como puede observarse en la Tabla N° 5.6. Sin embargo, esto ocurre hasta cierto valor y después empieza a decrecer para algunas electrolitos. El hecho es que una mayor conductividad, aunque involucra una mayor rapidez y una mayor generación de H^\bullet al conducirse más electricidad, puede llevar a una excesiva formación de H^\bullet lo que a su vez conduce a una saturación en la lámina de Pd, favoreciendo a la recombinación del hidrógeno atómico para generar H_2 .

Por otro lado, aplicando la teoría de la ecuación de Nerst; presentada en la ecuación 3.2, a la reacción 3.9, la expresión queda según se presenta en la ecuación 5.1.

$$E = 0,987 + 0,0592 \cdot \log[OH^-] \quad (5.1)$$

Asumiendo despreciable el consumo de la solución electrolítica durante el tiempo de aplicación de corriente, es decir, la concentración de OH^- es constante e igual a la concentración inicial de NaOH en la disolución, observemos a continuación lo que sucede con el potencial del electrodo si se emplea una concentración más o menos concentrada:

$$E = 0,928 \text{ V para una solución de NaOH } 0,1 \text{ M.}$$

$$E = 0,987 \text{ V para una solución de NaOH } 1 \text{ M.}$$

Con lo anterior se puede observar, que a pesar de un incremento 10 veces mayor en la concentración de la solución de NaOH, la energía necesaria para producir las reacciones en el electrodo, es someramente mayor para lograr disminuir la energía

libre del sistema, según se expresa en la ecuación (5.2). Por lo que, al no obtenerse una reducción en la energía libre, no se justifican los costos involucrados en la preparación de una solución más concentrada.

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E \quad (5.2)$$

Motivado por todo lo descrito anteriormente, la concentración de la solución electrolítica para la electrólisis del agua, no es un parámetro estrictamente requerido de evaluar en el presente TEG, empleándose soluciones diluidas (como por ejemplo 0,1 M), ya que la generación del $H^{\bullet}_{\text{adsorbido}}$ se ve favorecida a menores concentraciones de OH^- , respecto a concentraciones de álcali elevadas donde se favorece considerablemente la recombinación química de H^{\bullet} para formar H_2 .

.- Material de construcción del cátodo: el sistema Pd- H^{\bullet} ha sido ampliamente estudiado, y es un hecho que el Pd tiene un comportamiento excepcional frente al hidrógeno debido a la alta movilidad de éste en el paladio. Por lo anterior, y en vista de la disponibilidad de una membrana de paladio, la misma fue empleada como electrodo de trabajo, como membrana permio-selectiva al hidrógeno atómico, y como superficie de reacción. Es probable que estudiando el comportamiento de otro metal a diferentes densidades de corriente, se permita la permeación de H^{\bullet} necesaria para las reacciones de hidrotreatmento de nafta asistidas electroquímicamente, pero dicho estudio queda fuera del alcance de la presente investigación.

.- Material de construcción del ánodo: el platino por naturaleza actúa como un excelente contra-electrodo (ánodo) para la reacción de electrólisis, al permitir únicamente la reacción de evolución de oxígeno (O_2), y evitar reacciones colaterales que forman productos no deseados (peróxido de hidrógeno), que pueden adsorberse posteriormente en el cátodo o membrana de Pd, restando sitios donde un H^{\bullet} puede adsorberse para luego difundir hacia el compartimiento químico. Por lo anterior, y en vista de la disponibilidad de una malla de platino, la misma fue empleada como contra-electrodo. Es probable que otro metal permita las características anteriores estudiando su comportamiento a diferentes densidades de corriente, pero eso constituiría otra investigación que no compete al presente trabajo.

.- Material a ser depositado sobre la membrana/cátodo: según trabajos previos realizados, Báez y colaboradores, 2010, el negro de Pd de manera independiente permite buenas conversiones sin verse en la importante necesidad de agregar otra metal junto a él, como el níquel, lo cual repercutiría en mayores costos. Entonces, el material a ser depositado sobre la membrana/cátodo no será un parámetro de estudio, puesto que ya ha sido previamente evaluado, y los depósitos de negro de paladio constituyen la mejor alternativa en cuanto a conversión y costos.

.- Espesor de la membrana: Báez y colaboradores, 2010, encontraron que el valor óptimo de espesor de la membrana necesario para lograr las más altas conversiones de tiofeno resultó ser de 0,125 mm. Descartándose de esta manera el espesor de la membrana como variable de estudio, y empleándose por consiguiente una membrana de Pd con dicho espesor.

5.3. DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS

Una vez seleccionadas las variables operacionales en la etapa anterior, el paso siguiente fue realizar el diseño del plan experimental bajo el concepto de diseño estadístico de experimentos. Para el presente trabajo con el fin de obtener información acerca del impacto de cada uno de los factores o variables operacionales consideradas sobre la remoción de azufre, y la hidrogenación de moléculas insaturadas, así como sus correspondientes interacciones, a expensas de un menor número de experimentos, y por tanto de un menor tiempo y costo, se consideró una matriz factorial fraccionada.

El rango de estudio de cada variable o factor a considerar en el análisis estadístico de su impacto sobre la conversión de las especies azufradas y olefínicas, se presentan en la Tabla N° 5.7 y en la Tabla N° 5.8, respectivamente.

Tabla N° 5.7. Dominio experimental de la matriz de experimentos, para la jerarquización de las variables operacionales según su impacto sobre la remoción de azufre.

| Factores | Nivel (-1) | Nivel (+1) |
|---|-------------------|-------------------|
| Flujo de recirculación (ml/min) | 16 | 160 |
| Concentración de azufre (ppm) | 207 | 575 |
| Tiempo de aplicación de corriente (hr) | 1 | 3 |
| Densidad de Corriente (mA/cm ²) | -0,63 | -1,92 |

Tabla N° 5.8. Dominio experimental de la matriz de experimentos, para la jerarquización de las variables operacionales según su impacto sobre la conversión de especies insaturadas.

| Factores | Nivel (-1) | Nivel (+1) |
|---|-------------------|-------------------|
| Flujo de recirculación (ml/min) | 16 | 160 |
| Concentración de olefinas (% p/p) | 2,66 | 6,98 |
| Tiempo de aplicación de corriente (hr) | 6,98 | 3 |
| Densidad de Corriente (mA/cm ²) | -0,63 | -1,92 |

Es importante resaltar que para la evaluación de cada variable se consideró utilizar los valores asignados como nivel bajo (-1) y nivel alto (+1), por las siguientes razones:

.- Se consideró evaluar un flujo bajo de 16 ml/min, por ser el flujo mínimo de operación de la bomba. Un flujo alto de 160 ml/min, considerando que generalmente se seleccionan las condiciones de operación que faciliten la diferenciación de los efectos de difusión (si los existen) de las mediciones experimentales, de tal forma que se pueda evaluar con precisión la velocidad del proceso químico; por ello se estableció que tenía que ser como mínimo 10 veces mayor al flujo bajo considerado.

.- Se seleccionó un rango de concentración de azufre que osciló aproximadamente entre 207 y 575 ppm, por ser el rango típico de una nafta virgen (principal alimentación a una hidratadora de naftas (NHT)). Para el rango de la concentración de olefinas, se empleó el mismo criterio, sin embargo, se requirió incluir concentraciones incluso mayores a las típicas, por limitaciones analíticas asociadas al error de las técnicas.

.- El rango de tiempo empleado, se consideró con la finalidad de obtener conversiones intermedias, que permitieran hacer el modelo sensible a este parámetro.

.- La densidad de corriente fue acotada en el rango de -0,63 mA/cm² y -1,92 mA/cm² mostrado en las Tablas N° 17 y N° 18, ya que por encima de -1,92 mA/cm² la lámina de Pd en poco tiempo podía presentar daños mecánicos irreversibles. Lo anterior ocurre por una mayor cantidad de H₂ absorbido en la membrana de Pd, producto de la excesiva evolución de H₂ a consecuencia de una mayor generación de H[•], lo que genera daños estructurales internos en la lámina, y por ende deterioro de la misma, imposibilitando su reutilización. No se consideraron valores por debajo de -0,63 mA/cm², ya que D'Elia y colaboradores, 2008, reportaron que valores menores

conducen a una menor permeación de H^{\bullet} hacia el compartimiento químico (menor eficiencia de permeación), por consiguiente menor H^{\bullet} para reaccionar.

Las matrices factoriales fraccionadas con las cuales se llevó a cabo el análisis estadístico del impacto de las variables operacionales sobre la conversión de las especies azufradas y olefínicas, se presentan en la Tabla N° 5.9 y 5.10, respectivamente. De igual manera, se presentan los resultados de la caracterización de los productos de cada experimento (conversión).

Tabla N° 5.9. Matriz de experimentos para la jerarquización de las variables operacionales según su impacto sobre la remoción de azufre.

| N° Exp. | Flujo de recirculación (ml/min) | Concentración de azufre (ppm) | Tiempo de aplicación de corriente (hr) | Densidad de Corriente (mA/cm ²) | Conversión (%) |
|---------|---------------------------------|-------------------------------|--|---|----------------|
| 1 | 16 | 207 | 1 | -0,63 | 1,0 |
| 2 | 160 | 207 | 1 | -1,92 | 20,8 |
| 3 | 16 | 575 | 1 | -1,92 | 12,9 |
| 4 | 160 | 575 | 1 | -0,63 | 23,3 |
| 5 | 16 | 207 | 3 | -1,92 | 14,5 |
| 6 | 160 | 207 | 3 | -0,63 | 10,1 |
| 7 | 16 | 575 | 3 | -0,63 | 19,3 |
| 8 | 160 | 575 | 3 | -1,92 | 26,1 |

Como puede observarse en la Tabla N° 5.9, dependiendo de las combinaciones de los niveles de cada variable, se obtiene un nivel de remoción de azufre dado, es decir, a diferentes condiciones operacionales se logra una conversión específica. Para el caso del experimento N° 8 donde se evalúa conversión en la reacción de hidrodesulfuración a los niveles altos de cada factor, se obtienen las más importantes conversiones, en comparación con las condiciones menos severas evaluadas en el experimento N° 1, donde se obtienen conversiones despreciables.

Con los resultados obtenidos, se podrá proceder al análisis estadístico que permitirá jerarquizar el impacto de cada uno de los factores sobre la conversión en las reacciones de HDS, además de determinar si existen interacciones entre las variables del proceso, para posteriormente llevar a cabo el desarrollo del modelo cinético para dichas reacciones. Cabe destacar, que la repetibilidad de varios de los experimentos fue estudiada, y los resultados se presentan en el Apéndice G.

Tabla N° 5.10. Matriz de experimentos para la jerarquización de las variables operacionales según su impacto sobre la conversión de especies insaturadas.

| N° Exp. | Flujo de recirculación (ml/min) | Concentración de olefinas (% p/p) | Tiempo de aplicación de corriente (hr) | Densidad de Corriente (mA/cm ²) | Conversión (%) |
|---------|---------------------------------|-----------------------------------|--|---|----------------|
| 1 | 16 | 2,66 | 1 | -0,63 | 2,2 |
| 2 | 160 | 2,66 | 1 | -1,92 | 1,3 |
| 3 | 16 | 6,98 | 1 | -1,92 | 0,0 |
| 4 | 160 | 6,98 | 1 | -0,63 | 0,4 |
| 5 | 16 | 2,66 | 3 | -1,92 | 2,4 |
| 6 | 160 | 2,66 | 3 | -0,63 | 1,7 |
| 7 | 16 | 6,98 | 3 | -0,63 | 0,0 |
| 8 | 160 | 6,98 | 3 | -1,92 | 1,9 |

Por otro lado, en la Tabla N° 5.10 se presentan los niveles de conversión de las especies insaturadas. Según los resultados obtenidos, independientemente de las condiciones a las cuales fueron evaluados cada uno de los experimentos, las conversiones en todos los casos se consideran prácticamente despreciables, incluso bajo las condiciones de máxima severidad correspondiente al experimento N° 8, lo que también arrojó una conversión prácticamente nula. En un experimento adicional en el que se utilizó un tiempo de aplicación de corriente de 24 horas, la conversión obtenida apenas se ubicó en aproximadamente 6%.

Por lo anterior, es posible interpretar que los valores de aplicación de corriente (equivalentes a los empleados en las reacciones de HDS), no fueron suficientes para observar una significativa hidrogenación de la olefina. Sin embargo, a las 24 horas la conversión de igual manera no fue significativa, sugiriendo que es requerida una investigación exploratoria adicional que permita evaluar mayores tiempos, con el fin de establecer hasta qué punto la olefina es reactiva frente al H[•], la cual ya no estaría en el alcance de la presente investigación. En vista de lo presentado anteriormente, no fue posible realizar el análisis estadístico que permitirá jerarquizar el impacto de cada uno de los factores, sobre la conversión en las reacciones de hidrogenación de olefinas, y por consiguiente no es posible realizar el ajuste de un modelo cinético.

Para el caso de las reacciones de hidrodesulfuración, los resultados del análisis estadístico de las conversiones (remoción de azufre) a través de la estimación del grado de influencia de cada factor de peso (b_j), se esquematizan en la Figura N° 5.3. En dicha figura se puede observar todos los b_j correspondientes a cada factor j, y las

interacciones entre cada uno de ellos (por ejemplo, b1-2 corresponde al peso de la interacción entre la variable 1 (flujo de recirculación) y la variable 2 (concentración de azufre)).

La aproximación de Lenth permite mediante el parámetro del margen de error, determinar las variables realmente influyentes sobre un proceso, como se puede observar en la Figura N° 5.3, donde todos los b_j (incluyendo el peso de las interacciones) que se encuentran dentro del margen de error (entre las líneas punteadas), corresponden a los factores que probablemente no tienen un efecto significativo sobre la remoción de azufre en los rangos evaluados. Por lo que, los b_j que estén fuera del margen del error, son las variables operacionales que presentan un impacto notorio sobre la conversión en las reacciones de HDS, las cuales resultaron ser el flujo de recirculación y la concentración de azufre. Por otro lado, la gran mayoría de las interacciones entre los factores son mínimas, salvo las correspondientes a b1-3 y b2-4, pero se tiene una confianza de aproximadamente 75% de que estas variables no presentan interacciones entre si.

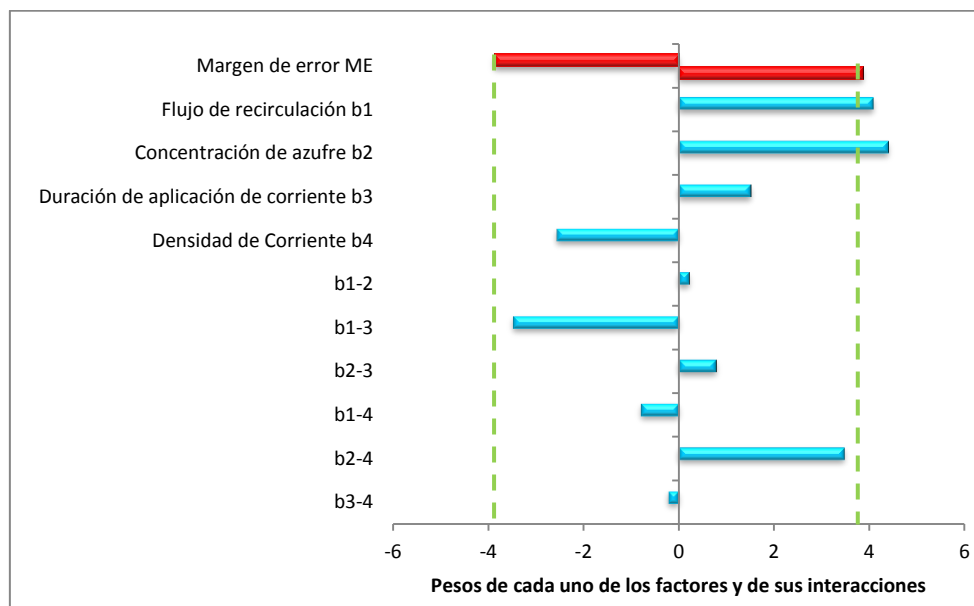


Figura N° 5.3. Esquema de efectos de las variables operacionales sobre la conversión en HDS, vía permeación de hidrógeno.

5.4 DISCRIMINACIÓN DE MODELOS CINÉTICOS

A partir de la información proporcionada por los experimentos del estudio estadístico, a continuación se procedió a evaluar todos los posibles modelos cinéticos que se consideraron en la sección 4.9.1, para verificar si uno o varios de los modelos propuestos se adaptan satisfactoriamente a los resultados experimentales de las reacciones de hidrodesulfuración.

Como se mencionó anteriormente (sección 4.9.2), en el presente trabajo se tomó como parámetro estadístico de comparación la raíz cuadrada del promedio del error porcentual al cuadrado (RMSE), respecto a la concentración del compuesto sulfurado en el producto. La pre-selección de los modelos se basó en que el más apropiado sería el que presentará el menor valor de dicho parámetro estadístico.

5.4.1. Discriminación preliminar

Los modelos cinéticos generales evaluados fueron los siguientes:

- A. Ecuación de velocidad para el caso de adsorción en superficies catalíticas.
- B. Ecuación de velocidad de la ley de potencia (orden n).
- C. Ecuación de velocidad correspondiente a un modelo de difusión externa con reacción química.

Para cada uno de los casos, donde aplicaba, se evaluó la posibilidad de que existiera un paso controlante en la reacción de HDS.

A. Ecuación de velocidad para el caso de adsorción en superficies catalíticas.

Para este modelo mecanicista, se proponen tres posibles mecanismos como se presentó en la sección 4.9.1. Los mismos se listan a continuación:

Mecanismo 1: el tiofeno se adsorbe sobre sitios metálicos de la misma naturaleza que aquellos sobre los que está adsorbido el H^{\bullet} . (Ya hay sitios ocupados por el H^{\bullet} , producto de la difusión de éste desde el compartimiento electroquímico al compartimiento químico del reactor). La velocidad de desaparición de tiofeno viene dada por las expresiones 4.1 y 4.2, donde la especie reaccionante y los intermediarios,

serán la molécula de tiofeno y las especies azufradas intermediarias indicadas en el esquema de reacción propuesto, respectivamente (Ver Figura N° 5.4).

Mecanismo 2: el tiofeno se adsorbe sobre sitios metálicos de diferente naturaleza a los sitios en los cuales ya se encuentra el H[•] adsorbido. En este caso, la velocidad de desaparición de tiofeno viene dada por las expresiones 4.3 y 4.4.

Mecanismo 3: el tiofeno se adsorbe reversiblemente sobre el H[•]. La velocidad de desaparición de tiofeno viene dada por las expresiones 4.5 y 4.6.

Independientemente del mecanismo que se trate, el esquema de reacciones para el tiofeno, es equivalente al mostrado en la Figura N° 5.4. Sin embargo, se modifica el balance de sitios activos como puede observarse en el desarrollo de las expresiones cinéticas para cada mecanismo en el Apéndice D.

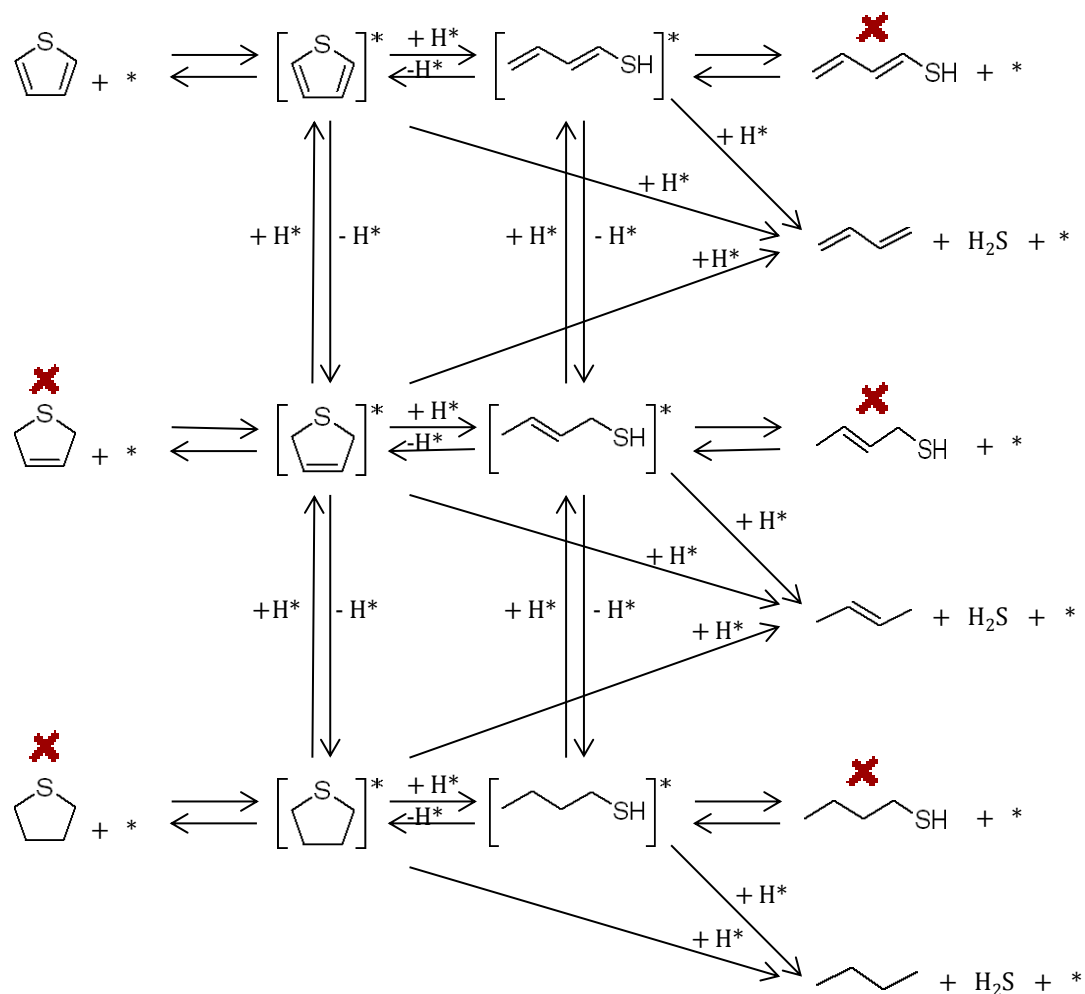


Figura N° 5.4. Mecanismo propuesto conversión de tiofeno.

En los análisis de alimentación y productos en fase líquida, para los experimentos de la matriz factorial fraccionada de la Tabla N° 5.9, únicamente se identificó la presencia de la especie azufrada original, es decir, el tiofeno, como puede observarse en los cromatogramas de la carga y producto presentados en el Apéndice H. No se detectaron en niveles cuantificables otras especies azufradas intermediarias indicadas con una “X”, en el esquema de reacción propuesto y representado en la Figura N° 5.4. Por consiguiente las expresiones cinéticas para los mecanismos 1, 2 y 3, se muestran a continuación en las ecuaciones 5.3, 5.4 y 5.5, respectivamente.

$$-r = k_r \times \frac{K_a \times [\text{tiofeno}]_L \times (1 - \theta_{H^\bullet}) \times \theta_{H^\bullet}}{1 + K_a \times [\text{tiofeno}]_L} \quad (5.3)$$

$$-r = k_r \times \frac{K_a \times [\text{tiofeno}]_L \times [H^*]}{1 + K_a \times [\text{tiofeno}]_L} \quad (5.4)$$

$$(5.5)$$

Donde:

$-r$: velocidad de desaparición de la especie reaccionante.

k_r : constante de velocidad específica.

K_a : constante de equilibrio de adsorción del tiofeno.

$[\text{tiofeno}]_L$: concentración del tiofeno en el líquido.

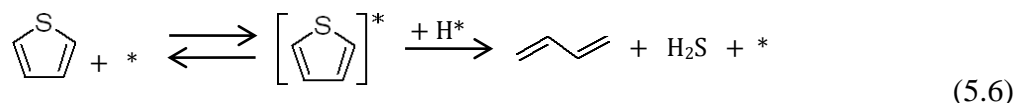
θ_{H^\bullet} : fracción de la superficie cubierta del hidrógeno atómico.

$[H^*]$: concentración superficial del hidrógeno atómico.

La concentración de hidrógeno atómico en la superficie depende principalmente de las variables operacionales: temperatura, densidad de corriente y tiempo de aplicación de la misma. En vista de que en el estudio estadístico mediante la aproximación de Lenth, para los rangos evaluados de estos dos últimos parámetros no se observaron efectos significativos en la remoción de azufre, y tomando en cuenta que el efecto de la temperatura no se pudo evaluar en el presente Trabajo de Grado, se concluye que la concentración de H^\bullet en superficie es aproximadamente constante. Lo anterior conllevó a que las expresiones 5.3 y 5.4 queden simplificadas en una única ecuación equivalente, a la ecuación 5.5; expresión matemática de la velocidad de reacción que modela la adsorción como posible modelo cinético ajustable para las reacciones de hidrodesulfuración asistidas electroquímicamente.

Por otro lado, como no se detectaron niveles cuantificables de especies azufradas intermediarias, se concluye que existen dos posibles vías de desulfuración:

1.- Desulfuración directa.



En la cual, el tiofeno es convertido directamente a H₂S y butadieno, con mínimo consumo de hidrógeno (no hay hidrogenación previa de dobles enlaces). Tanto el butadieno como el H₂S, altamente volátiles, no permanecen en el producto líquido (sistema abierto a la atmósfera), por lo que en el análisis de éste se observa únicamente la disminución de la concentración de la especie reaccionante (tiofeno).

2.- Desulfuración vía hidrogenación. Esta vía implica que es posible cualquiera de las rutas indicadas en el esquema de reacción propuesto (Figura N° 5.4). La primera ruta se inicia con la formación de dihidrotiofeno adsorbido, en la que se hidrogenan por pasos las insaturaciones de la especie adsorbida. La segunda ruta se inicia con la formación del mercaptano diolefínico adsorbido, luego de la cual se rompen por paso los enlaces carbono-azufre. Sin embargo, al no observarse intermediarios, se concluye que estos son altamente inestables, o su velocidad de desaparición es sumamente rápida comparada con el paso inicial, conduciendo a la formación de H₂S, y de la olefina o parafina correspondiente. En otras palabras, la concentración en superficie de los posibles intermediarios es sumamente baja y, por tanto, su concentración en la fase líquida escapa de los niveles de detección de las técnicas analíticas empleadas. De aquí se concluye que el paso limitante es la conversión de tiofeno en el primer intermediario correspondiente (según la ruta de reacción), y no la conversión del intermediario.

El conocimiento del mecanismo de una reacción es de gran valor para proyectar los datos de velocidad más allá de los experimentos originales y para generalizar o sistematizar la cinética de las reacciones. Una manera alternativa de poder dilucidar si ocurre la desulfuración por la vía 1 o por la vía 2, sería analizar el producto gaseoso, e identificar la presencia de butadieno, buteno o butano, así como cuantificar la

cantidad de H₂ formado. Sin embargo, las facilidades experimentales no permitieron cerrar el balance de masa en la fase vapor, por no contarse con un sistema de recolección de muestreo y análisis de gases.

Por otro lado, los resultados observados en las experiencias de hidrogenación de olefinas, muestran escasa reactividad de estas especies. Esto hace concluir que la ruta de reacción para la desulfuración, es la 1, es decir, la desulfuración directa.

Seguidamente, el modelo de adsorción expresado por la ecuación 5.5, fue evaluado a las condiciones de operación indicadas en la matriz de experimentos mostrada anteriormente en la Tabla N° 5.9. El grado de dispersión entre los valores calculados por este ajuste, y los valores experimentales de las concentraciones finales, se presentan a continuación en la Tabla N° 5.11.

Tabla N° 5.11. Comparación entre las concentraciones finales experimentales y las concentraciones finales calculadas por el modelo de adsorción.

| N° Exp. | Concentración inicial (ppm) | Concentración final experimental (ppm) | Concentración final calculada (ppm) | Error porcentual al cuadrado $((r_i)^2)$ |
|--|------------------------------|---|-------------------------------------|--|
| 1 | 207 | 205 | 206 | 0,1 |
| 2 | 207 | 164 | 191 | 270,8 |
| 3 | 575 | 501 | 574 | 209,5 |
| 4 | 564 | 441 | 519 | 90,3 |
| 5 | 207 | 177 | 203 | 214,5 |
| 6 | 207 | 186 | 163 | 156,4 |
| 7 | 575 | 464 | 571 | 527,5 |
| 8 | 575 | 425 | 448 | 30,2 |
| <i>Raíz cuadrada del promedio del error porcentual al cuadrado</i> | | | | 14,6 |

B. Ecuación de velocidad de la ley de potencia (orden n).

Los órdenes de reacción comúnmente estudiados en la literatura son los referidos a orden cero y orden uno. Este último describe la ecuación de velocidad de las reacciones de hidrosulfuración por la vía convencional. También pueden encontrarse reacciones de segundo orden, y de manera muy poco común reacciones de tercer orden. Incluso existen órdenes fraccionarios cuando la reacción representa una secuencia de varias etapas elementales o la misma se ve afectada por resistencias físicas (Smith, 1980). En vista de lo anterior, se evalúa una ecuación de velocidad de orden “n” (modelo empírico), descrita en la ecuación 4.7, para las reacciones de

hidrodesulfuración vía permeación de hidrógeno, bajo la premisa de que dicho modelo empírico permitiría estimar el orden que mejor ajusta los datos experimentales obtenidos. Cabe destacar, que este modelo sólo es válido para “n” diferente de uno. Por lo anterior, más adelante será evaluada específicamente la ecuación de velocidad para orden uno.

Por otro lado, este modelo permite plantear el caso específico de orden cero, donde la velocidad de reacción es directamente proporcional a la constante de velocidad de reacción (k_r), es decir, es independiente de la concentración, como es presentado en la ecuación 5.7. Este modelo será evaluado con el fin de dar mayor veracidad al estudio estadístico, ya que el mismo planteó a la concentración de azufre como una de las variables de mayor impacto sobre la conversión, lo que en teoría debe cumplirse si al comparar el valor de la raíz cuadrada del promedio del error porcentual al cuadrado de éste, con los otros modelos, el grado de dispersión entre los valores predichos y los valores experimentales, es mayor.

$$-r = k_r \quad (5.7)$$

De este modo, la ecuación de velocidad de reacción de orden “n”, se evaluó bajo cada una de las condiciones operacionales de los experimentos que conformaron la matriz para la jerarquización de las variables operacionales según su impacto sobre la remoción de azufre. En Apéndice I, se presentan los resultados de las concentraciones del producto calculadas para el modelo puntual de orden cero y para el modelo empírico de orden “n”, así como los errores respecto a las concentraciones finales obtenidas experimentalmente.

C. Ecuación de velocidad correspondiente a un modelo de difusión externa con reacción química.

Por último se plantea un modelo de difusión con reacción química, que tiene lugar cuando el sistema de reacción responde a un comportamiento en el cual tanto la resistencia externa a la transferencia de masa, como la reacción superficial son importantes, lo que implica que la velocidad global de reacción ($-\bar{r}$) sea función tanto de la constante de velocidad, como del coeficiente de transferencia de masa (k_d),

como se muestra en la ecuación 4.8. Ahora bien, en vista de que alguna de las etapas, sea la transferencia de masa o la reacción química, puede controlar la velocidad de reacción, surgen a partir de la ecuación 4.8 dos modelos que de igual manera fueron evaluados.

En circunstancias en que la constante de velocidad de reacción es mucho mayor que el coeficiente de transferencia de masa ($k_C \gg k_d$), es decir, cuando la transferencia de masa es el paso controlante, la ecuación 4.8 puede ser representada por la expresión 4.11. Por el contrario, aplica la ecuación 4.12 cuando la resistencia a la transferencia de masa es despreciable con respecto a la de la etapa química (paso controlante), $k_d \gg k_C$. Esta última expresión implica, que el consumo de tiofeno se modela según una expresión de orden uno respecto a la concentración de tiofeno.

Llamando C.1 al modelo de difusión con reacción química, C.2 al modelo donde la transferencia de masa es el paso lento, y C.3 al modelo que expresa una velocidad de reacción de orden uno, o en su defecto cuando la reacción química es la etapa controlante; cada uno fue evaluado a las condiciones de operación indicadas en la matriz de experimentos representada en la Tabla N° 5.9. El grado de dispersión entre los valores calculados y los valores experimentales de las concentraciones finales para cada uno de los ajustes anteriores, se presenta en el Apéndice I.

Una vez descritos cada uno de los modelos cinéticos, adecuados según el impacto observado de las variables, y evaluados con los set de datos para calcular las RMSE, se procede a compararlos para poder discriminar e incluso rechazar alguno de los ellos, bajo la premisa de que estadísticamente la pre-selección del mejor ajuste se basa en aquel modelo que presente el menor valor de la RMSE. A continuación se presenta un gráfico que permite visualizar las RMSE de cada modelo de una manera más ilustrativa.

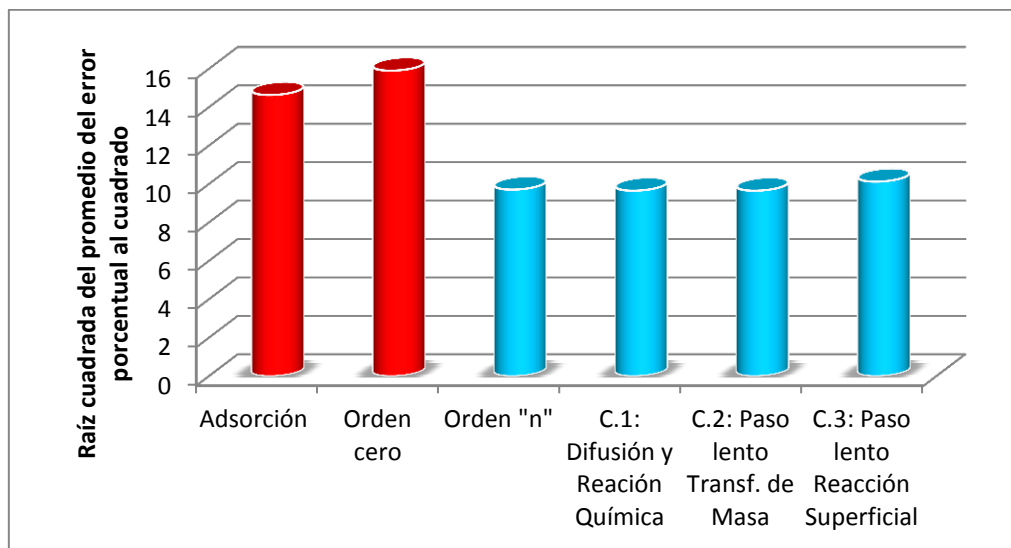


Figura N° 5.5. Comparación de la raíz cuadrada del promedio del error porcentual al cuadrado entre cada uno de los modelos cinéticos propuestos.

La Figura N° 5.5 permite dilucidar mejor la discriminación entre los modelos cinéticos propuestos. En la misma se puede observar, que los modelos en “rojo” son aquellos que ajustaron de manera menos satisfactoria los datos experimentales, al presentar los mayores valores de RMSE. Para el caso de orden cero era de esperarse que esto ocurriera, en vista de que en el estudio estadístico del impacto de las variables operacionales sobre la conversión, la concentración se presentó como el primer parámetro de mayor impacto en la jerarquía de factores influyentes.

Del mismo modo, el modelo A fue descartado, pudiendo justificar este hecho a que la superficie de negro de paladio probablemente sea menos susceptible a la adsorción. Por otro lado, de acuerdo con el trabajo de Langmuir, las moléculas adsorbidas se retienen en la superficie por medio de fuerzas de valencia del mismo tipo que las que se presentan entre los átomos en las moléculas (Smith, 1980), pudiendo ocurrir entonces que las fuerzas involucradas sean débiles, y que la adsorción de la especie reactante (tiofeno) sea muy rápida. En otras palabras, se podría explicar el ajuste obtenido por medio del modelo A, al hecho de que probablemente las moléculas de tiofeno al chocar con la superficie, posiblemente permanecieran en ella por una cantidad despreciable de tiempo. Lo anterior, pudo tal vez justificarse de una manera más plausible, si el mecanismo 1 y 3 para este modelo se hubieran expresado por

distintas ecuaciones de velocidad, es decir, que se hubiera podido corroborar el efecto de la adsorción de tiofeno sobre sitios metálicos, o por el contrario de su adsorción reversible sobre el H^+ . Lo anterior implica que la densidad de corriente hubiera sido influyente, para así poder relacionar la misma con la concentración de hidrógeno.

En contraste, en la Figura N° 5.5 los modelos en "azul" constituyeron los mejores ajustes a los datos experimentales, al presentar los menores valores de RMSE. En primer lugar es importante resaltar, que el modelo de orden "n" arrojó que el mejor ajuste de los resultados experimentales fue para un $n=1,07$, que puede aproximarse a un orden uno en vista de que ambos presentan un RMSE bastante cercano.

En vista de lo anterior, la discriminación de los modelos cinéticos condujo a tres posibles casos que presentan similares valores de RMSE; estos son el modelo de difusión con reacción química (C.1), el modelo donde la transferencia de masa es el paso lento (C.2), y el modelo que expresa una velocidad de reacción de orden uno, o en su defecto cuando la reacción química es la etapa controlante (C.3). Indirectamente esto implica que efectivamente el flujo de recirculación parece tener un efecto sobre la velocidad global de la reacción, lo cual va de la mano con el hecho de que este parámetro fue una de las variables influyentes en el análisis estadístico de la conversión de la especie azufrada. Ahora bien, motivado a que la cercanía en el valor de los RMSE no permite dilucidar si el sistema opera a velocidades suficientemente altas, que permitan corroborar que la velocidad de reacción no está limitada por la transferencia de masa, o por el contrario se opera en la región limitada por la difusión, o sencillamente en la región intermedia delimitada por la difusión y la reacción, fue necesario generar datos adicionales para poder llevar a cabo la selección final del modelo cinético para las reacciones de hidrodesulfuración.

5.4.2. Discriminación final

En vista de la información generada en la discriminación preliminar, en este trabajo fue necesario plantear una nueva matriz de experimentos, que permitiera evaluar las variables de mayor impacto sobre la conversión de tiofeno (flujo de recirculación y concentración de azufre), en un nivel superior (nivel 3) correspondiente a un conjunto

de condiciones de operación a las cuales fueron evaluadas cada una de dichas variables. Además, para el dominio de este diseño experimental extendido (Ver Tabla N° 5.17), los parámetros que fueron observados como no influyentes en la remoción de azufre (densidad de corriente, y tiempo de aplicación de corriente), sus valores se escogieron aleatoriamente para llevar a cabo los experimentos, bien sea atribuyéndoles el valor del nivel -1 o +1, ahora equivalentes a los niveles 1 y 2.

Tabla N° 5.12. Dominio experimental de la matriz de diseño experimental extendido.

| Factores | Nivel (1) | Nivel (2) | Nivel (3) |
|---|------------------|------------------|------------------|
| Flujo de recirculación (ml/min) | 16 | 160 | 350 |
| Concentración de azufre (ppm) | 224 | 575 | 1100 |
| Tiempo de aplicación de corriente (hr) | 1 | 3 | - |
| Densidad de Corriente (mA/cm ²) | -0,63 | -1,92 | - |

En la Tabla N° 5.18 se puede observar la matriz del diseño experimental extendido, con el cual se generaron los datos adicionales necesarios para poder llevar a cabo la discriminación final del modelo cinético para las reacciones de hidrosulfuración vía permeación de hidrógeno. De igual manera, se presentan los resultados de la caracterización de los productos de cada experimento.

Tabla N° 5.13. Matriz de experimentos del diseño experimental extendido.

| N° Exp. | Flujo de recirculación (ml/min) | Concentración de azufre (ppm) | Tiempo de aplicación de corriente (hr) | Densidad de Corriente (mA/cm²) | Conversión (%) |
|----------------|--|--------------------------------------|---|--|-----------------------|
| 9 | 16 | 1100 | 3 | -1,92 | 31,27 |
| 10 | 160 | 1100 | 3 | -1,92 | 24,36 |
| 11 | 350 | 224 | 1 | -1,92 | 35,71 |
| 12 | 350 | 224 | 3 | -1,92 | 30,36 |

Seguidamente, cada uno de los modelos pre-seleccionados (C.1, C.2 y C.3), fue evaluado a las condiciones de operación indicadas en la matriz de experimentos representada en la Tabla N° 5.9, en conjunto con los experimentos adicionales de la Tabla N° 5.18, para así mejorar la sensibilidad de los modelos cinéticos respecto a las variables operacionales, flujo de recirculación y concentración, y así seleccionar el mejor ajuste. Además, lo anterior permitió disminuir la incertidumbre en la estimación de los parámetros para lograr una valoración óptima de los mismos. El grado de dispersión entre las concentraciones finales (experimentales y calculadas) para cada uno de los ajustes pre-seleccionados, se presenta en la siguiente tabla.

Tabla N° 5.14. Comparación entre las concentraciones finales experimentales y las concentraciones finales calculadas para cada uno de los modelos pre-seleccionados.

| N° Exp. | Concentración experimental (ppm) | | Modelo difusión con reacción química (C.1). | | Modelo cuando el paso controlante es la transferencia de masa (C.2). | | Modelo cuando la reacción química es la etapa controlante (C.3). | |
|--|----------------------------------|-------|---|--|--|--|--|--|
| | Inicial | Final | Concentración final calculada (ppm) | Error porcentual al cuadrado $((r_i)^2)$ | Concentración final calculada (ppm) | Error porcentual al cuadrado $((r_i)^2)$ | Concentración final calculada (ppm) | Error porcentual al cuadrado $((r_i)^2)$ |
| 1 | 207 | 205 | 191 | 45,0 | 191 | 45,0 | 186,7 | 79,9 |
| 2 | 207 | 164 | 184 | 154,7 | 184 | 154,7 | 186,9 | 194,8 |
| 3 | 575 | 501 | 531 | 36,4 | 531 | 36,4 | 518,5 | 12,3 |
| 4 | 564 | 441 | 502 | 36,0 | 502 | 36,0 | 509,2 | 55,2 |
| 5 | 207 | 177 | 163 | 60,7 | 163 | 60,7 | 151,8 | 202,7 |
| 6 | 207 | 186 | 146 | 454,8 | 146 | 454,8 | 152,3 | 327,6 |
| 7 | 575 | 464 | 453 | 5,3 | 453 | 5,3 | 421,7 | 83,2 |
| 8 | 575 | 425 | 407 | 19,0 | 407 | 19,0 | 423,2 | 0,2 |
| 9 | 1100 | 756 | 867 | 216,8 | 867 | 216,8 | 806,7 | 44,9 |
| 10 | 1100 | 832 | 778 | 42,7 | 778 | 42,7 | 809,5 | 7,3 |
| 11 | 224 | 144 | 196 | 1319,0 | 196 | 1319,0 | 202,2 | 1635,5 |
| 12 | 224 | 156 | 151 | 11,3 | 151 | 11,3 | 164,8 | 32,1 |
| <i>Raíz cuadrada del promedio del error porcentual al cuadrado</i> | | | | 14,8 | | 14,8 | | 15,6 |

Una vez descritos y evaluados cada uno de los modelos cinéticos, se procede a la selección del mejor modelo cinético. Para ello, a continuación se presenta de una manera más demostrativa, los RMSE de cada modelo en el siguiente gráfico.

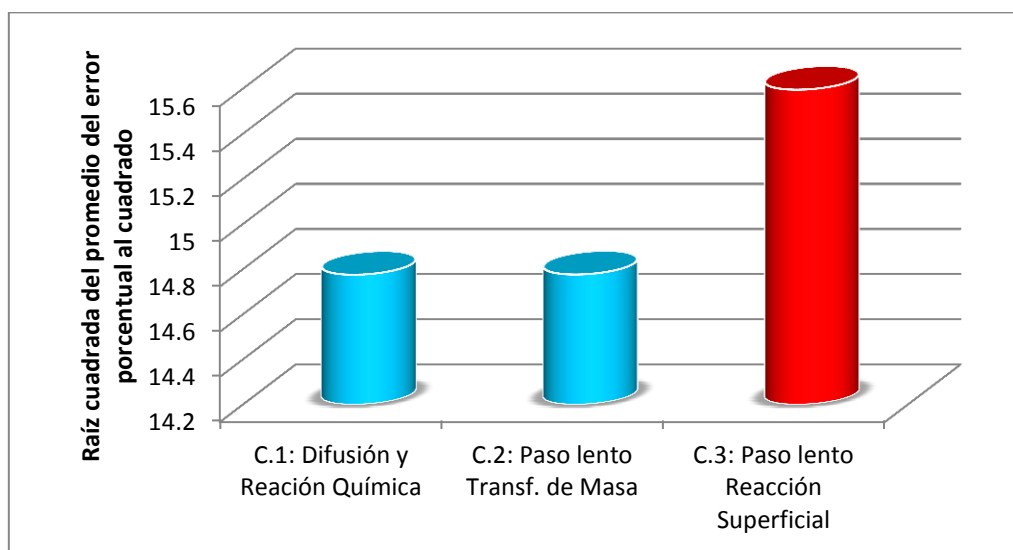


Figura N° 5.6. Comparación de la raíz cuadrada del promedio del error porcentual al cuadrado entre cada uno de los modelos cinéticos pre-seleccionados.

La Figura N° 5.6 permite dilucidar mejor la selección final entre los modelos cinéticos propuestos. En la misma se puede observar, que los modelos en “rojo” son aquellos que ajustaron de manera menos satisfactoria los datos experimentales, al presentar los mayores valores de RMSE. Aunque la diferencia entre el valor de la RMSE del modelo C.3 respecto a los demás, es muy baja (alrededor de la unidad), en primera instancia está siendo descartado este modelo, pero se continuarán analizando los demás, para poder concluir posteriormente con mayor veracidad.

Por otro lado, en la Figura N° 5.6 los modelos en “azul” constituyeron los mejores ajustes en esta discriminación final, al presentar los menores valores de RMSE. De esta manera, aparentemente hay dos mejores candidatos. De hecho si se observan los valores calculados y los valores experimentales de las concentraciones finales para los ajustes C.1 y C.2 en la Tabla N° 5.19, se puede observar que son idénticos. Lo anterior, requiere ir más allá de la información que nos suministra el parámetro estadístico de la RMSE. Analizando los parámetros cinéticos del modelo de difusión

con reacción química, se pudo notar que la constante de velocidad de reacción (k_c) es mucho mayor que el coeficiente de transferencia de masa (k_d). Lo anterior implica, que el proceso está limitado por la transferencia de masa. Entonces, en efecto el modelo que expresa una velocidad de reacción de orden uno, o en su defecto cuando la reacción química es la etapa controlante (C.3), queda descartado, ya que el modelo cinético que ajusta mejor los datos generados a escala de laboratorio, y que permite la mejor predicción de la conversión de moléculas azufradas en un proceso de hidrotratamiento de nafta vía permeación de hidrógeno atómico, es el modelo C.2, donde la velocidad de transferencia de masa a la superficie, limita la velocidad global de reacción. El modelo cinético por tanto, queda de la siguiente manera:

$$-\bar{r} = (0,032 \cdot Q^{0,17}) \times C_{Am} \quad (5.8)$$

Y en función del número de Reynolds, queda expresado como sigue:

$$-\bar{r} = (0,0051 \cdot Re^{0,17}) \times C_{Am} \quad (5.9)$$

El desarrollo de la expresión del modelo cinético en función del número de Reynolds se presenta en el Apéndice J.

A continuación, se presenta el gráfico identidad del presente modelo cinético, con barras de error a la línea identidad que indican que el máximo error fue de un 4%.

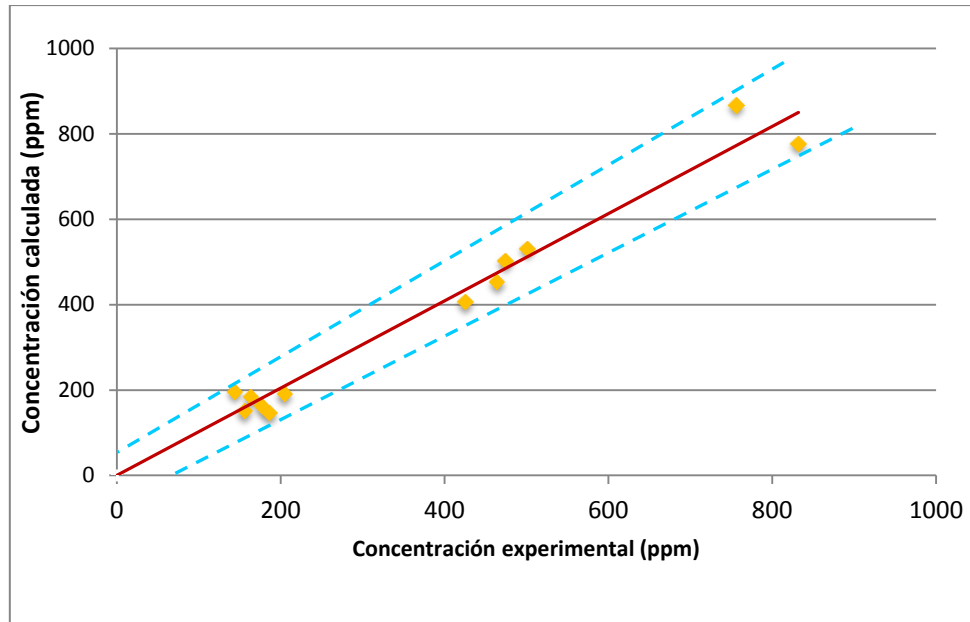


Figura N° 5.7. Comparación de la concentración final calculada por el modelo cinético seleccionado, con los valores de las concentraciones finales, con bandas de error del 4%.

5.5. VALIDACIÓN CRUZADA

Una estrategia que en oportunidades es utilizada para validar un modelo, se basa en generar una cantidad de experimentos tal que, una parte de ellos se empleen en el ajuste del mismo, y la otra cantidad de ensayos se utilizan para validar dicho ajuste. En contraste, en la presente investigación al emplear matrices factoriales fraccionadas que minimizan el número de experimentos, fue necesario plantear una metodología alternativa que maximice el número de datos utilizados para el ajuste.

Con base en el planteamiento anterior, se emplea la metodología de validación cruzada descrita en la investigación de Dávila, 2011. Para ello, los datos experimentales se dividieron en dos subconjuntos, de manera tal de realizar un ajuste independiente para cada uno de ellos. Posteriormente, ambos ajustes se comparan entre sí y a su vez con el ajuste que toma en cuenta el set de datos completo. Los datos experimentales considerados corresponden tanto a los obtenidos de la matriz de diseño estadístico de experimentos, como aquellos resultados producto del diseño experimental extendido. En la Tabla N° 5.20 se presentan los subconjuntos de datos con los respectivos experimentos que les fueron asignados. Es importante resaltar, que la distribución de los datos experimentales en los dos subconjuntos, se realizó de manera aleatoria, pero de manera tal, que cada uno cubriera aproximadamente el mismo espacio o rango para cada variable, es decir, la misma cantidad de experimentos de una determinada condición para cada variable operacional.

Se empleó la RMSE, como parámetro estadístico de comparación. Por lo cual, es calculada la RMSE para el ajuste correspondiente a cada subconjunto de datos, y de igual manera para la validación cruzada, donde el subconjunto de datos 1 es evaluado en el ajuste obtenido a partir del subconjunto de datos 2, y viceversa.

En la Tabla N° 5.20, puede observarse que al comparar el ajuste de todo el conjunto de datos, con el ajuste de cada subconjunto, los parámetros cinéticos respectivos fueron muy similares, lo cual indica consistencia del modelo y representatividad de los datos experimentales. Lo anterior se refiere al hecho de que muchos ajustes divergen significativamente cuando son ajustados con dos set de datos diferentes, o más aún cuando apenas uno o más datos experimentales son retirados.

Tabla N° 5.15. Comparación entre las concentraciones finales calculada por el modelo cinético seleccionado, con los valores de las concentraciones finales experimentales, para una validación cruzada de los resultados obtenidos.

| N° Exp. | Flujo de recirculación (ml/min) | Concentración de azufre (ppm) | Tiempo de aplicación de corriente (hr) | Densidad de corriente (mA/cm ²) | Concentración final experimental (ppm) | Concentración final calculada (ppm) | | |
|---|---------------------------------|-------------------------------|--|---|--|-------------------------------------|------------------------|------------------------|
| | | | | | | Datos completos | Sub-conjunto 1 | Sub-conjunto 2 |
| 1 | 16 | 100 | 1 | -0,63 | 205 | 191,2 | 191,2 | |
| 2 | 160 | 100 | 1 | -1,92 | 164 | 184,4 | | 184,4 |
| 3 | 16 | 500 | 1 | -1,92 | 501 | 531,2 | 531,2 | |
| 4 | 160 | 500 | 1 | -0,63 | 474 | 502,4 | | 502,4 |
| 5 | 16 | 100 | 3 | -1,92 | 177 | 163,2 | | 163,2 |
| 6 | 160 | 100 | 3 | -0,63 | 186 | 146,3 | 146,3 | |
| 7 | 16 | 500 | 3 | -0,63 | 464 | 453,4 | | 453,4 |
| 8 | 160 | 500 | 3 | -1,92 | 425 | 406,5 | 406,5 | |
| 9 | 16 | 1000 | 3 | -1,92 | 756 | 867,3 | 867,3 | |
| 10 | 160 | 1000 | 3 | -1,92 | 832 | 777,6 | | 777,6 |
| 11 | 350 | 100 | 1 | -1,92 | 144 | 196,3 | 196,3 | |
| 12 | 350 | 100 | 3 | -1,92 | 156 | 150,8 | | 150,8 |
| Parámetros del modelo cinético | | | | | | $a'=0,032$ $b=0,17$ | $a'=0,011$ $b=0,33$ | $a'=0,022$ $b=0,23$ |
| Raíz cuadrada del promedio del error porcentual al cuadrado (RMSE) | | | | | | 14,8 | 8,3 | 7,3 |
| RMSE de la validación cruzada^a | | | | | | | 9,5 | 9,9 |

^a Las raíces cuadradas del promedio de los errores porcentuales al cuadrado (RMSE), corresponden a la evaluación del subconjunto de datos 1 con el ajuste obtenido a partir del subconjunto de datos 2, y viceversa.

Adicionalmente, al comparar la RMSE del ajuste del conjunto completo de datos con el del subconjunto 1 y 2, se puede observar que la magnitud de los errores no tiene la misma tendencia. Lo anterior era de esperarse, ya que un menor número de datos experimentales disponibles para un ajuste, puede disminuir el error (RMSE) por el hecho de que se minimiza la influencia de errores sistemáticos (personales, instrumentales y del método), asociados a las mediciones de las concentraciones finales experimentales. De lo anterior, lo importante es hacer notar que aunque se obtuvo un mejor ajuste con el subconjunto de datos 2, para ninguno de los dos subconjuntos hubo algún aumento significativo de la RMSE, respecto al error del ajuste empleando todos los datos experimentales.

Por otro lado, se puede observar en la Tabla N° 5.20 que al evaluar el subconjunto de datos 1 en el ajuste obtenido a partir del subconjunto 2, y viceversa, las magnitudes de la raíz cuadrada del promedio del error porcentual al cuadrado de la validación cruzada de cada ajuste, no difiere significativamente del error correspondiente a dicho ajuste con sus datos originales (8,3 vs 9,5 y 7,3 vs 9,9). Consecuentemente, lo anterior implicó la validación de los datos experimentales obtenidos.

5.6. VERIFICACIÓN DE POSIBLES INTERACCIONES ENTRE LAS REACCIONES DE HIDROGENACIÓN E HIDRODESULFURACIÓN

Una vez validados los resultados experimentales referentes a las reacciones de hidrodeshulfuración, seguidamente se planteó un grupo de experimentos con el fin de evaluar el hidrotreamiento de una alimentación sintética que contenía tanto moléculas modelo de un compuesto insaturado (1-octeno), como de un compuesto azufrado (tiofeno) en nafta hidrotreamada. Esto con el fin de poder determinar posibles interacciones entre las reacciones de hidrogenación e hidrodeshulfuración, a expensas de que no es posible hablar de competitividad entre dichas reacciones, debido a los bajos niveles de reacción observados en la hidrogenación de olefinas.

En la Tabla N° 5.21, se presentan los experimentos que permitieron estudiar las posibles interacciones entre las reacciones de hidrogenación e hidrodeshulfuración. Para ello, fue necesario tomar un experimento de referencia o punto de comparación,

que permitiera dilucidar el efecto de la presencia de una olefina en las reacciones de hidrodesulfuración, por lo cual se tomo aleatoriamente un experimento de la matriz de diseño factorial fraccionado (experimento N° 3). Se evaluó la posibilidad de interacción para altas y bajas concentraciones de 1-octeno a las condiciones del ensayo de referencia, para de igual manera constatar, si los resultados podrían depender además de la cantidad de olefina en relación con la de tiofeno. Las pruebas fueron realizadas por duplicado, para garantizar la reproducibilidad de las mismas, y los resultados se presentan en el Apéndice G.

Tabla N° 5.16. Matriz de experimentos para la determinación de posibles interacciones entre las reacciones de hidrogenación e hidrodesulfuración.

| N° Exp. | Flujo de recirculación (ml/min) | Concentración de azufre (ppm) | Concentración de olefinas (% p/p) | Tiempo de aplicación de corriente (hr) | Densidad de Corriente (mA/cm ²) |
|---------|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|--|---|
| 1' | 16 | 560 | 1,37 | 1 | -1,92 |
| 2' | 16 | 560 | 4,85 | 1 | -1,92 |

Para los experimentos N° 1' y N° 2' planteados en la Tabla N° 21, las conversiones de HDS obtenidas fueron del 10,18% y 12,50%, respectivamente. Al comparar dichos resultados con un valor igual al 12,87% de conversión para el experimento N° 3 (Ver Tabla N° 5.9), se puede constatar que las conversiones obtenidas son similares al valor que se le atribuye al punto de comparación. Lo anterior implica, que la presencia de olefinas en las reacciones de hidrodesulfuración bajo las condiciones operacionales estudiadas, no afecta los niveles de remoción de azufre. Este hecho puede ser atribuido, a la poca reactividad del 1-octeno frente el hidrógeno atómico adsorbido sobre paladio, lo que favoreció al tiofeno al no restarle disponibilidad de H• para reaccionar y formar sulfuro de hidrógeno. Esto constituye otra razón para pensar que ocurre hidrodesulfuración directa, debido a la escasa reactividad de los dobles enlaces de la olefina y a su no interferencia con la HDS. Por tanto, la interacción pareciera ser mas del tipo azufre-superficie catalítica, que del tipo nube pi de electrones-superficie catalítica.

Este resultado, sugiere que no hubo presencia de competitividad en la adsorción de las moléculas sobre los sitios de reacción en la superficie de Pd, que haya podido inhibir la adsorción y la consecuente conversión del tiofeno.

5.7 EVALUACIÓN CON CARGA REAL

Considerando que los experimentos desarrollados durante el presente trabajo, fueron realizados con una alimentación sintética que contenía moléculas modelo de azufre y olefinas, se planteó a manera exploratoria la evaluación de las reacciones asistidas electroquímicamente con una carga real de nafta a reformación no hidrotratada (alimentación típica a la unidad de NHT de la refinería de Cardón), cuyo contenido de azufre y olefinas se puede observar en la Tabla N° 5.22.

Tabla N° 5.17. Propiedades de una carga real de nafta a reformación.

| Composición de nafta por grupos | |
|--|----------------|
| Parafinas (% p/p) | 22,282 |
| Isoparafinas (% p/p) | 31,526 |
| Olefinas (% p/p) | 0,693 |
| Naftenos (mono-naftenos) (% p/p) | 31,273 |
| Aromáticos (mono-aromáticos) (% p/p) | 14,140 |
| Azufre (ppm) | 155 |
| Propiedades Físicas | |
| Rango de ebullición (°C) | (79,9 – 226,2) |
| Densidad (g/cm ³) | 0,7350 |

La efectividad de las reacciones con hidrógeno atómico adsorbido en Pd, fue evaluada para la alimentación de nafta no hidrotratada, bajo las condiciones operacionales presentadas en la Tabla N° 5.23. En la misma puede observarse que los experimentos planteados fueron a diferentes flujos de recirculación, para verificar en caso de conversión, la influencia de este parámetro operacional en la HDS de una carga comúnmente tratada en refinería.

Tabla N° 5.18. Matriz de experimentos para la evaluación de una carga real de nafta a reformación.

| N° Exp. | Flujo de recirculación (ml/min) | Tiempo de aplicación de corriente (hr) | Densidad de Corriente (mA/cm²) |
|----------------|--|---|--|
| 1* | 16 | 1 | -1,92 |
| 2* | 160 | 1 | -1,92 |

Para los experimentos planteados en la Tabla N° 5.23, no se observó disminución respecto a la concentración inicial de azufre reportada en la Tabla N° 5.22. Las conversiones despreciables presentadas en la evaluación de la carga real, pueden atribuirse al hecho de que el contenido total de azufre de la misma, se encuentra distribuido en una gran cantidad de compuestos azufrados, especialmente en una diversidad de compuestos de tipo tiofeno sustituido (como puede observarse en el

análisis de compuestos azufrados por cromatografía de gases y quimiluminiscencia. presentado en el Apéndice K), a diferencia de una alimentación sintética que contenía únicamente la especie de tiofeno. Por ello, en los ensayos con la nafta a reformación, tal vez estuvo presente la competitividad de las diversas moléculas de azufre por la adsorción en la superficie de reacción, que minimizaron hasta un nivel despreciable la remoción de azufre.

Respecto a lo anterior, ha de tenerse cuenta además, que muchos de los compuestos son tiofenos con grupos sustituyentes, que aparentemente le restan reactividad al tiofeno frente al H^{\bullet} , traduciéndose en el hecho de que no fue observada la hidrodesulfuración de la carga. Los resultados de los experimentos con sus respectivas repeticiones, pueden ser observados en el Apéndice G.

5.8 EXPERIENCIAS ADICIONALES Y COMPLEMENTARIAS

Con el fin de reforzar las interpretaciones de algunos de los resultados obtenidos, se procedió a realizar varios experimentos complementarios, que además permitieron afianzar el presente Trabajo Especial de Grado. Entre las experiencias adicionales se encuentran las evaluaciones de HDS con 3-metiltiofeno y n-heptano como solvente, evaluación de la existencia de un proceso de adsorción física en lugar de reacción química, y el estudio del efecto de la temperatura sobre la HDS.

5.8.1. Experiencias empleando 3-metil tiofeno como molécula azufrada

En vista de los resultados obtenidos con la carga real, se planteo realizar experiencias empleando una especie de tiofeno con un grupo sustituyente, en este caso el 3-metil tiofeno para estudiar y comparar su reactividad con la de la molécula de tiofeno, a los fines de establecer si las conversiones despreciables de la evaluación de la carga real de nafta a reformación, pudiesen ser atribuidas a la presencia y diversidad de especies de tiofeno sustituidas.

En vista de que las variables operacionales de mayor impacto sobre la conversión de especies azufradas, fueron el flujo de recirculación y la concentración de azufre, las mismas fueron evaluadas a un nivel bajo, y un nivel alto en estos experimentos

complementarios, manteniendo las otras condiciones operacionales en un valor fijo tomado aleatoriamente. La matriz de experimentos para la evaluación de una alimentación de 3-metil tiofeno en nafta hidrotratada, se presenta a continuación

Tabla N° 5.19. Matriz de experimentos para la evaluación de la HDS de una alimentación sintética de 3-metil tiofeno en nafta hidrotratada.

| N° Exp. | Flujo de recirculación (ml/min) | Concentración de azufre (ppm) | Tiempo de aplicación de corriente (hr) | Densidad de Corriente (mA/cm ²) |
|---------|---------------------------------|-------------------------------|--|---|
| 1 | 16 | 215 | 1 | -1,92 |
| 2 | 160 | 215 | 1 | -1,92 |
| 3 | 16 | 800 | 1 | -1,92 |
| 4 | 160 | 800 | 1 | -1,92 |

Los resultados obtenidos en cada caso con sus respectivas repeticiones y errores analíticos asociados, se presentan en la Figura N° 5.8, en la cual puede observarse que independientemente de la concentración de azufre en la carga y de los flujos de recirculación empleados, las concentraciones de azufre en el producto caen dentro del error de la concentración de la alimentación, con ello no es posible concluir si efectivamente hubo remoción de azufre durante el proceso.

Las concentraciones finales de la Figura N° 5.8 en términos de conversiones, son menores del 9%. Si se comparan estas magnitudes con las obtenidas en los experimentos realizados bajo condiciones operacionales similares (Ver Tabla N° 5.9) empleando tiofeno, puede observarse que en dichos ensayos la remoción de azufre fue mayor, lo que efectivamente permite indicar que el tiofeno es más reactivo frente al hidrógeno atómico, que el 3-metil tiofeno. Este resultado puede atribuirse a que la presencia de factores estéricos de los grupos sustituyentes, afecta las fuerzas de interacción entre la especie azufrada y los sitios activos sobre la lámina de Pd, lo que ocasiona diferencias entre las reactividades, lo que se hizo más evidente durante las pruebas realizadas con carga de nafta a reformación no hidrotratada, puesto que la misma contiene compuestos de tiofeno que en su gran mayoría son sustituidos.

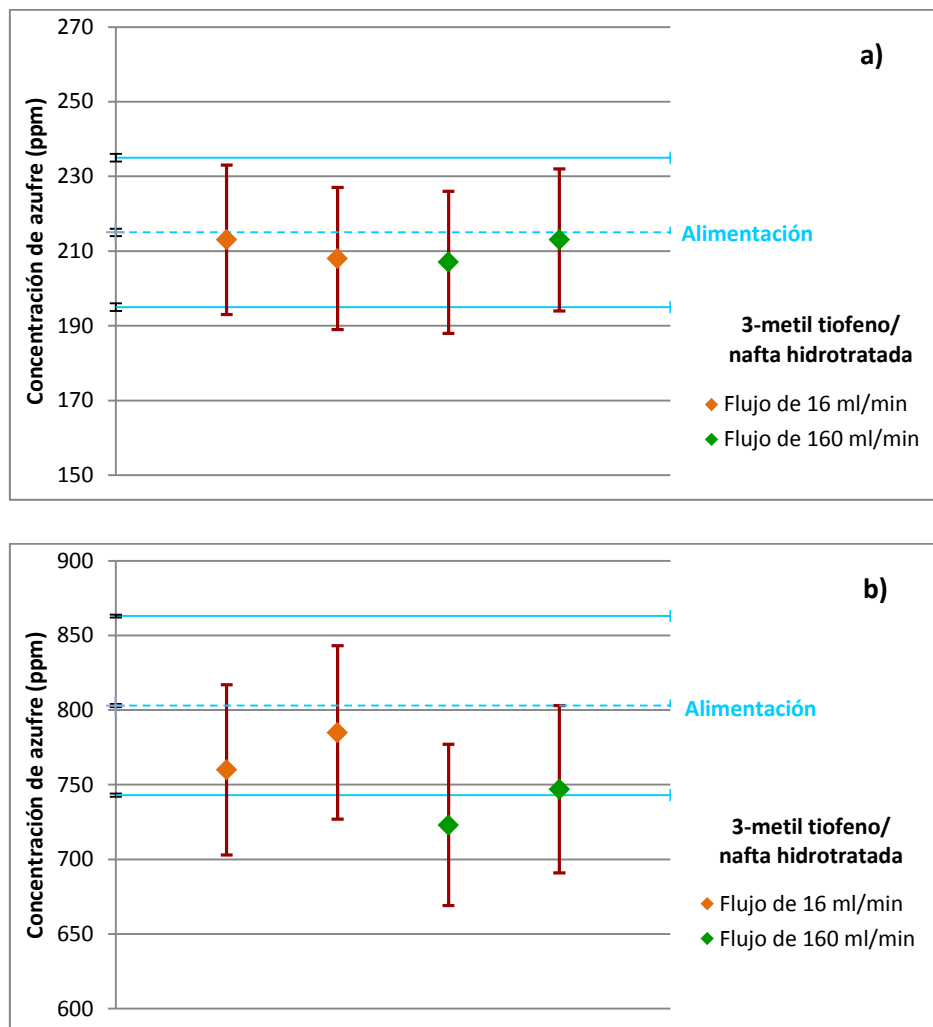


Figura N° 5.8. Concentración de azufre en los productos de reacción, para una alimentación de 3-metil tiofeno en nafta hidrotratada: a) 200 ppm de azufre, b) 800 ppm de azufre.

5.8.2. Experiencias empleando n-heptano como solvente

En vista de los resultados obtenidos con la carga real, también se planteo la idea de realizar experiencias empleando n-heptano como solvente, para comparar a éste con una nafta hidrotratada, y así estudiar el efecto del solvente y analizar si además del tipo de molécula, el medio de reacción pueda justificar las conversiones despreciables de la evaluación de la nafta a reformación. Asimismo, este estudio permitió evaluar como el ambiente químico en el que se encuentra disuelta la molécula de tiofeno afecta su conversión. El n-heptano se considero como una opción con base en las

investigaciones que han antecedido el presente Trabajo de Grado, empleándose además, por ser una parafina que en principio no debe reaccionar con el hidrógeno atómico, de manera que éste se mantiene disponible para la reacción de interés.

Se plantearon unos experimentos exploratorios con sus respectivas repetitividads, evaluando cada solvente con una cantidad equivalente de azufre en forma de tiofeno, con el objeto de determinar los niveles de remoción de azufre obtenidos en cada caso. En dichos ensayos, se trabajó a 25 °C, y una densidad de corriente de -1,92 mA/cm². La solución empleada fue de aproximadamente 575 ppm de azufre. El sistema operó a un flujo de recirculación de 30 ml/min durante una hora de aplicación de corriente. Los resultados obtenidos en cada caso, se presentan en forma comparativa en la Figura N° 5.9, indicando de igual manera sus respectivos errores.

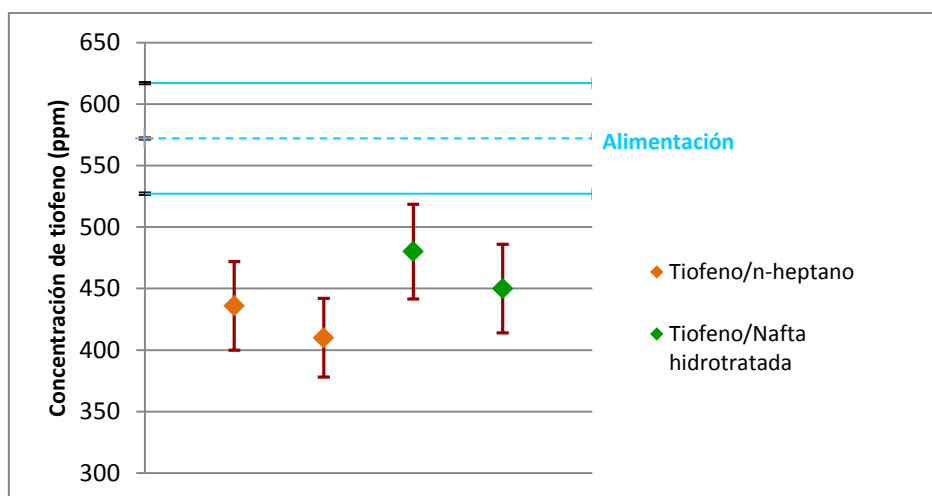


Figura N° 5.9. Concentración de azufre en los productos de reacción, para los casos: Tiofeno/n-heptano; Tiofeno/Nafta hidrotratada.

Como puede observarse en la Figura N° 5.9, los niveles de azufre en los productos de reacción son levemente más bajos empleando como solvente n-heptano, que empleando la nafta hidrotratada. Producto de lo anterior, y que de alguna manera las barras de error de las concentraciones de los productos en cada caso se solapan, se consideró que emplear como solvente nafta hidrotratada o n-heptano no afecta la conversión de la molécula de tiofeno. Además, permitió concretar que las conversiones despreciables de la evaluación de la nafta a reformación, sólo es atribuida a la presencia y diversidad de especies de tiofeno sustituidas.

5.8.3. Evaluación de la posibilidad de que el hidrotreatmento vía permeación de hidrógeno, se trate de un fenómeno de adsorción física, y no de reacción química.

En vista de que el sistema de reacción es abierto y opera a presión ambiente, tanto los butenos, como el butadieno y el H₂S por ser altamente volátiles, no permanecen en el producto líquido de reacción al analizar el mismo por cromatografía de gases y quimiluminiscencia, observando únicamente la disminución del contenido de la especie reaccionante (tiofeno) con respecto al de la alimentación.

Aunque la formación de H₂S se verificó con un papel colorimétrico, al no lograr cuantificar la cantidad de éste y de los butenos, para corroborar si verdaderamente existe un proceso de conversión y no de adsorción física del tiofeno en la lámina de Pd, que pueda ser atribuido a la disminución de la concentración de éste en el producto de reacción, se planteó un experimento que pudiera validar alguna de las teorías planteadas. Para dicha prueba, se llevó a cabo el proceso de hidrodesulfuración de una alimentación de tiofeno en nafta hidrotreatada a 25 °C, a una densidad de corriente de -1,92 mA/cm² y un tiempo de aplicación de la misma de una hora. Finalizado el proceso de reacción, se tomó una primera muestra del producto, se cortó el suministro de corriente y se elevó la temperatura hasta 45 °C. Estabilizada la temperatura del sistema, se dejó un tiempo por lo menos equivalente al tiempo de aplicación de corriente, para que la mezcla de reacción circulara por el sistema. Después, se tomó una segunda muestra. Se planteó, que si se detectaba que la concentración de ésta era igual a la primera muestra, se verificaba que efectivamente hay reacción química. Si por el contrario su concentración aumentaba, se confirmaba más bien que un proceso de adsorción física se estuvo llevando a cabo. Las concentraciones y sus respectivos errores, de la alimentación, del producto de reacción, y del producto tomado a una hora y media después de que se dejó de aplicar corriente y se aumentó la temperatura a 45°C, se muestran en la siguiente tabla.

Tabla N° 5.20. Concentraciones de las muestras que permitieron validar si existe un proceso de conversión, o de adsorción física del tiofeno en la lámina de Pd.

| | Concentración de azufre (ppm) |
|--|-------------------------------|
| 1.- Alimentación | 564 ± 44 |
| 2.- Producto después de 1 hora de reacción a 25 °C | 474 ± 38 |
| 3.- Producto después de 1 hora y media del corte de suministro de corriente, a 45 °C | 463 ± 38 |

Según los resultados que se observan en la Tabla N° 5.25, si hubiera ocurrido un proceso de adsorción física, al aumentar la temperatura, la concentración 3 hubiera sido similar a la concentración 1, ya que se desorbería el tiofeno adsorbido, si es que éste lo estuviera. Sin embargo, se observa que dicha concentración se encuentra en el rango de la concentración 2, es decir, fue equivalente a la del producto de reacción. Con lo anterior, se pudo validar que lo que se llevó a cabo durante la hidrodesulfuración asistida electroquímicamente, vía permeación de hidrógeno fue un y no de adsorción física.

Adicionalmente, un análisis de composición de la lámina de paladio por microscopia electrónica acoplado a un detector de energía dispersiva (EDS), pudo corroborar antes y después del proceso de reacción, que dicha lámina estaba constituida sólo por paladio. Si una adsorción física estuviera ocurriendo, en el espectro b) de la Figura N° 5.10, se hubiese observado una señal atribuida al carbono (C) o al azufre (S), producto de la adsorción del tiofeno en la superficie de Pd.

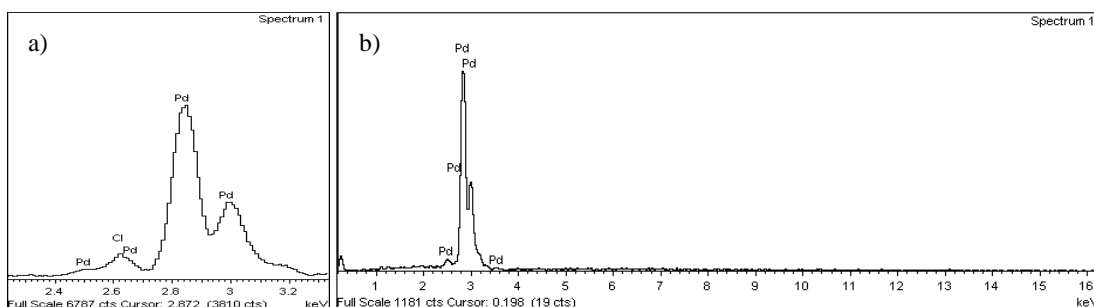


Figura N° 5.10. Espectro EDS de la superficie del negro de Pd: a) antes de la reacción, b) después de la reacción de hidrodesulfuración con la carga sintética tiofeno/nafta hidrotratada.

5.8.4. Efecto de la Temperatura en las reacciones de HDS

En los procesos de hidrotratamiento convencional, un incremento de la temperatura favorece las reacciones de hidrodesulfuración. Por consiguiente, se planteó a manera

exploratoria, la evaluación de las reacciones asistidas electroquímicamente a temperaturas levemente por encima de 25 °C, para estudiar el efecto que pudiera conllevar un aumento de la temperatura en la remoción de azufre, ya que fueron solventadas las limitaciones del equipo para evaluar dicha variable.

Para ello, se llevaron a cabo bajo las condiciones operacionales del experimento planteado en la sección anterior, dos ensayos a diferentes temperaturas, uno a 35 °C y otro a 45 °C (máxima temperatura que permite el sistema). Los resultados obtenidos se presentan en la Figura N° 5.11, junto con un experimento llevado a cabo a 25 °C.

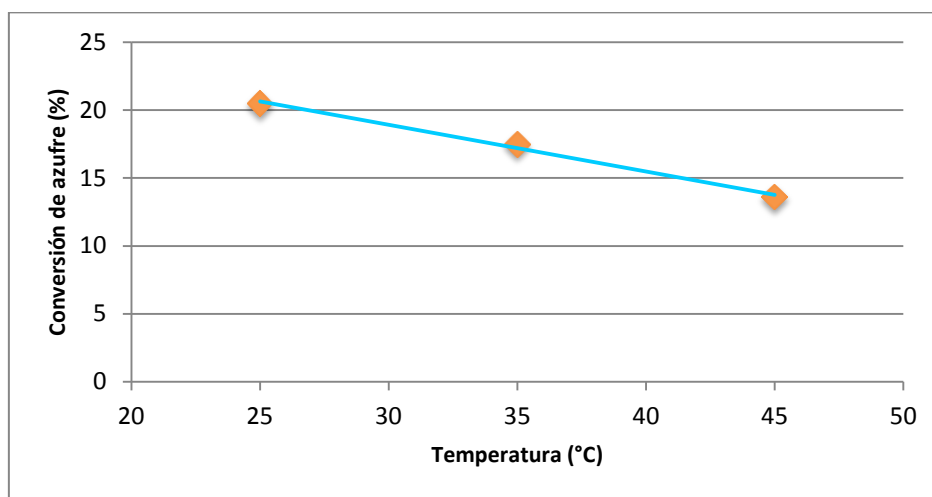


Figura N° 5.11. Efecto de la temperatura en la conversión de especies azufradas (tiofeno).

En la figura anterior puede observarse, que un incremento en la temperatura desfavorece la conversión. Lo anterior lleva a sugerir, que un incremento de este parámetro, desfavorece la adsorción del hidrógeno atómico en la superficie de paladio, el cual por consiguiente podría estarse recombinando en el compartimiento electroquímico, disminuyendo significativamente la cantidad disponible en el compartimiento químico para las reacciones deseadas.

Si bien la cinética de conversión del tiofeno podría estar incrementado al aumentar la temperatura, los siguientes factores: a) posible baja disponibilidad de hidrógeno atómico, y b) mayor tendencia del poco que hay disponible para recombinarse y formar hidrógeno molecular, parecieran tener un impacto más significativo, disminuyendo por consiguiente la conversión observada.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Una vez analizados e interpretados los resultados obtenidos, y elaborado y validado el modelo cinético, a continuación se presentan las conclusiones y recomendaciones más relevantes derivadas de la ejecución del presente Trabajo Especial de Grado, las cuales servirán de base para futuras investigaciones.

6.1 Conclusiones

.- De los 6 modelos cinéticos considerados como factibles, se determinó que el que mejor representa el fenómeno de HDS del tiofeno sobre una superficie de paladio y en presencia de hidrógeno atómico generado electroquímicamente, es aquel que considera como limitante la transferencia de masa del reactivo desde el seno del líquido a la superficie activa de Pd.

.- Bajo las condiciones de operación utilizadas, no se obtuvo una saturación apreciable de la olefina 1-octeno; por lo que, evidentemente, bajo las condiciones de estudio, no fue posible establecer un modelo cinético para la hidrogenación de olefinas.

.- El modo de operación con recirculación total, mostró conversiones mayores en la HDS del tiofeno con respecto al modo continuo (un sólo paso de la carga), por lo que resultó el más apropiado para la evaluación de las reacciones de interés y para la selección de un modelo sensible a variaciones en las condiciones de operación.

.- Los niveles de conversión de tiofeno obtenidos bajo el modo de operación en un sólo paso, estuvieron dentro del error de la técnica analítica de determinación de contenido de S, por lo que se descartó este sistema para la evaluación, selección y ajuste del modelo cinético.

- .- El flujo de recirculación y la concentración de azufre son las variables operacionales que mostraron el mayor impacto sobre la HDS, seguidas por el tiempo de aplicación de corriente para la generación del hidrógeno atómico.
- .- A mayores flujos de recirculación se incrementa la remoción de S, lo que corrobora las limitaciones de transferencia de masa en el sistema actual.
- .- La densidad de corriente no presentó un efecto significativo sobre la remoción de azufre en el rango evaluado.
- .- Los máximos valores de conversión alcanzados, estuvieron entre 30 y 35%, para una concentración inicial de 220 ppm de S y un flujo de recirculación de 350ml/min.
- .- Con respecto al mecanismo de reacción de la HDS, vía reacción sobre paladio y presencia de H^\bullet , generado electroquímicamente, se presume que ésta ocurre por la vía de desulfuración directa, en vista de que las experiencias de hidrogenación de olefinas mostraron escasa reactividad de estas especies.
- .- Bajo las condiciones operacionales del estudio realizado, se encontró que la presencia de 1-octeno no afectó los niveles de HDS el tiofeno.
- .- La evaluación de la hidrodeshulfuración asistida electroquímicamente con una carga real de nafta presentó conversiones despreciables, esto en principio se atribuyó a la mayor complejidad en las estructuras moleculares de los compuestos de S presentes en la carga real en comparación con la molécula de tiofeno.
- .- En los experimentos realizados con tiofeno se observó mayor reactividad de éste frente al hidrógeno atómico que con el 3-metiltiofeno, lo que permite soportar lo indicado en la conclusión anterior, habida cuenta que el análisis detallado de la carga indicó una presencia mayoritaria de compuestos tipo tiofenos sustituidos.
- .- El espectro EDS realizado a la lámina de paladio antes y después de proceso de HDS, permitió corroborar la ausencia de C y S en su superficie, lo que permite confirmar que el tiofeno no se adsorbe sobre la superficie del paladio.
- .- El aumento de temperatura desde 25 a 45 °C, ocasionó una disminución de la conversión, lo que lleva a sugerir que se favorece la recombinación del H^\bullet a hidrógeno molecular, disminuyendo por lo tanto su concentración superficial y por ende su disponibilidad para la reacción de interés.

6.2 Recomendaciones

- Se debe cuantificar la formación de H_2 tanto en el compartimento químico como en el electroquímico, con el objeto de determinar la eficiencia de permeación en presencia de un hidrocarburo, y determinar el hidrógeno atómico disponible para reacción. Para ello es necesario modificar el montaje experimental para hacerlo cerrado y poder recolectar los gases formados. Adicionalmente, podría utilizarse un cromatógrafo de gases para el seguimiento en línea.
- Disponer de facilidades para el muestreo de los Gases de Reacción, de manera de comprobar que en efecto SÍ se está generando H_2S (y en su defecto butano, buteno y/o butadieno), pudiendo inyectar junto con la carga una corriente de N_2 , que facilitará la toma de estas muestras de gases de reacción, si se dispone de un despojamiento continuo del producto, y no durante el despojamiento posterior.
- Utilizar una bomba de mayor capacidad y una lámina corrugada para minimizar las limitaciones de transferencia de masa.
- Re-diseñar (re-dimensionar) el sistema de reacción de manera tal, que se pueda disponer de una mayor superficie activa de Pd. Para ello puede recurrirse a un diseño multitubular, similar al de un intercambiador de calor tipo tubo-carcaza, o de doble tubo, o puede ser un sistema de varias celdas electrolíticas operando en paralelo. Esto permitirá aumentar el área superficial de paladio por unidad de volumen de reactor, con el fin de observar mayores niveles de conversión (mayor tiempo de contacto), además de reducir el diámetro equivalente e incrementar la velocidad superficial del fluido, que minimizará las limitaciones de transferencia de masa (operar bajo un régimen de flujo turbulento).
- Evaluar la estabilidad del paladio bajo periodos de operación de mayor duración, para determinar si éste deberá ser reemplazado periódicamente al presentar daños mecánicos irreversibles producto de la cantidad de H_2 absorbido en la membrana de paladio.
- Continuar el estudio de las reacciones de hidrogenación de olefinas con la molécula de 1-octeno, para estimar si es posible obtener un incremento en los niveles de conversión al trabajar a mayores tiempos de aplicación de corriente.

- .- En vista de que la carga alimentada al proceso de reformación catalítica, además de tener especificaciones de contenido de azufre y de olefinas, presenta restricciones similares en cuanto al contenido de nitrógeno; se propone estudiar las reacciones de hidrogenación para las moléculas nitrogenadas típicas de una nafta a reformación.
- .- Emplear empaaduras de teflón (que sirven de soporte para la lámina de paladio) de mayor grosor, para un fácil acople a presión que permita minimizar las fugas observadas recurrentemente.
- .- Emplear un procedimiento de carga por rebose de la solución empleada para la paladización en el compartimiento de paladizado, que garantice un completo llenado de la cavidad del mismo, y en consecuencia que permita obtener una deposición uniforme de negro de paladio sobre toda la lámina de Pd.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Acevedo, D., D'Elia Camacho, L. F., Moncada, J., & Puentes, Z. (2011). Electrochemically assisted demetallisation of model metalloporphyrins and crude oil porphyrinic extracts in emulsified media, by using active permeated atomic hydrogen. *Fuel*.
2. Amokrane, N., Gabrielli, C., Ostermann, E., & Perrot, H. (2007). Investigation of hydrogen adsorption-absorption on iron by EIS. *Electrochim Acta*, 700-709.
3. Antos, G., & Aitani, A. (2004). *Catalytic naphtha reforming*. New York: Marcel Dekker, Inc.
4. Atkins, P. (1999). *Química Física*. Ediciones Omega.
5. Baez, V., & Sánchez, D. (2007). *Patente n° 10/984,462*. Venezuela.
6. Baez, V., D'Elia, L. F., & Rodríguez, G. (2008). *Patente n° 12/142,139*. Venezuela.
7. Baez, V., D'Elia, L. F., Rodríguez, G., & Gandica, Y. (2010). *Patente n° 12/178,669*. Venezuela.
8. Bockris, J., & Reddy, A. (1997). *Modern Electrochemistry*. USA: Plenum Press Inc.
9. Bruzzoni, P., Carranza, R., Collet, L., & Welti, E. (2002). Estudio del mecanismo de descarga y permeación de hidrógeno en paladio utilizando técnicas de modulación. *CONAMEC/SAM-SIMPOSIO MATERIA 2002*. Buenos Aires.
10. Burke, L., & Casey, J. (1992). The electrocatalytic behavior of palladium in acid and base. *Journal of Applied Electrochemistry*, 573-582.
11. Castellan, G. (1998). *Fisicoquímica*. México: Addison Wesley Longman.
12. Castillo Mirabal, R. (1996). *Electroquímica Aplicada*. Pto. Ordaz: Universidad Nacional Experimental Politécnica "Antonio José de Sucre".
13. Dávila, Y., & Martinis, M. (2011). Graph-based method for the automated calculation of thermochemical properties of components and intermediate species in the Hydroprocessing of light oil fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 12774-12783.
14. D'Elia Camacho, L. F., Moncada, J., Lucena, E., Puentes, Z., & Saavedra, K. (2010). Assisted electrochemical conversion of nitrogen hetero compounds using active hydrogen passing through a Pd membrane. A non conventional diesel and VGO hydrotreating option. *Fuel*, 789-794.
15. D'Elia Camacho, L. F., Puentes, Z., Calderón, J., Lucena, E., Moncada, J., & Saavedra, K. (2011). Assisted electrochemical hydroconversion of hetero compounds present in fuel and oil using active hydrogen passing through a Pd membrane. *Petroleum Science and Technology*, 529-534.
16. Devanathan, M., & Stachurski, Z. (1962). The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. *Proceeding of the Royal Society*, 90-102.
17. Fernández, F. (2001). *Hidroisomerización de n-butano sobre catalizadores bifuncionales*. Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha.

18. Fogler, H. (2008). *Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas*. México: Pearson Educación.
19. Froment, G. F., & Bischoff, K. B. (1979). *Chemical Reactor Analysis and Design*. Toronto: John Wiley & Sons.
20. Gary, J., & Handwerk, G. (2001). *Petroleum Refining. Technology and economics*. New York: Marcel Dekker, Inc.
21. Geankoplis, C. (1998). *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias*. México: CECSA.
22. Grden, M., Lukaszewski, M., Jerkiewicz, G., & Czerwin, A. (2008). Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption. *Electrochimica Acta* , 7583-7598.
23. Inoue, H., Yoshida, Y., Ogata, S., Shimamune, T., & Iwakura, C. (1998). Effect of Pd black deposits on successive hydrogenation of 4-methylstyrene with active hydrogen passing through a Pd sheet electrode. *Electroanalytical Chemistry* , 138-141.
24. Iwakura, C., Takezawa, S., & Inoue, H. (1998). Catalytic reduction of carbon dioxide with atomic hydrogen permeating through palladized Pd sheet electrodes. *Electroanalytical Chemistry* , 167-169.
25. Iwakura, C., Yoshida, Y., & Inoue, H. (1997). A new hydrogenation system of 4-methylstyrene using a palladinized palladium sheet electrode. *Electroanalytical Chemistry* , 43-45.
26. Levenspiel, O. (1987). *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. México, D.F: Ediciones REPLA.
27. Pentland, N., Bockris, J., & Sheldon, E. (1957). Hydrogen evolution reaction on copper, gold, molybdenum, palladium, rhodium, and iron. *Journal of the Electrochemistry Society* , 182-194.
28. Perry, R., & Chilton, C. (1973). *Chemical Engineer's Handbook*. McGRAW-HILL.
29. (2006). Hydrotreating and hydrocracking fundamentals. En P. Robinson, & G. Dolbear.
30. Satterfield, C. N., & Roberts, G. W. (1968). *AIChE* , 159.
31. Sargent, M., & Phan-Tan-Luu, R. (2009). Metodología de la Investigación Experimental. LPRAI, Marseille.
32. Skoog, D., & Donald, W. (2005). *Fundamentos de Química Analítica*. D.F-México: Thomson.
33. Smith, J. (1980). *Ingeniería de la Cinética Química*. México: Compañía Editorial Continental.
34. Treybal, R. (1988). *Operaciones con Transferencia de masa*. McGRAW-HILL.
35. Tzanetakis, N., Scott, K., Taama, W., & Jachuck, R. (2004). Mass transfer characteristics of corrugated surfaces. *Applied Thermal Engineering* , 1865-1875.
36. Uehikawa, H., Okazaki, T., & Sato, K. (1993). New technique of activation palladium surface for absorption of hydrogen or deuterium. *Journal of Applied Physics* , 5095-5096.

37. Yoshida, Y., Ogata, S., Nakamatsu, S., Inoue, H., & Iwakura, C. (1999). Catalytic reduction of nitous oxide with atomic hydrogen permeating through palladized Pd sheet electrodes. *Electrochimica Acta* , 3585-3587.
38. Zeng, K., & Zhang, D. (2010). Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. 307-326.

APÉNDICES

Apéndice A.

Fundamentos del Hidrotratamiento Convencional.

A continuación, se presentan los fundamentos del hidrotratamiento convencional empleado en las unidades de proceso existentes en las refinerías.

A.1. Alimentación al proceso

Las alimentaciones que se tratan en los procesos de hidrotratamiento pueden ser desde nafta hasta VGO, e incluso residuo atmosférico. Durante el HDT, estas alimentaciones son sometidas a condiciones de presión y temperatura apropiadas, bajo una atmósfera de H_2 y en presencia de un catalizador sólido, para la remoción de S, N, O, metales, y para la saturación de olefinas y aromáticos (Gary, 2001).

En el caso de una unidad de hidrotratamiento de naftas o NHT, ésta procesa usualmente naftas pesadas de destilación atmosférica (vírgenes), de bajo octanaje, con un contenido importante de parafinas de 6 a 11 átomos de carbono. Sin embargo, puede recibir nafta craqueada proveniente, por ejemplo de una unidad de coquificación (craqueo térmico), la cual tiene un contenido medio de olefinas y diolefinas, y un octanaje bajo. Otra fuente importante que brinda dichas naftas craqueadas, es la unidad de FCC. El porcentaje de naftas craqueadas que se mezcla con la nafta de destilación atmosférica, depende de la disponibilidad de estas corrientes, y también de que el diseño de la unidad de hidrotratamiento sea adecuado para procesar este tipo de nafta. De manera general, las naftas craqueadas contienen más azufre, nitrógeno y olefinas que las naftas vírgenes. Además, los compuestos de azufre y de nitrógeno presentes son en su mayoría generados durante el craqueo de moléculas de mayor peso molecular provenientes de las fracciones de crudos más pesadas. En general, este tipo de compuestos de azufre y nitrógeno son más difíciles de hidrotratar. (Antos, 2004)

A.2. Variables y condiciones del proceso

El hidrotratamiento de nafta consiste en hacer pasar la alimentación de hidrocarburos a ser tratada junto con un gas rico en hidrógeno (generalmente con una pureza por encima del 75% molar de H_2), a través de un lecho fijo de catalizador en condiciones que dependen principalmente de las propiedades de las materias primas y las especificaciones del producto deseado, siendo estos dos factores los que establecen la severidad que es requerida en el hidrotratamiento (Antos, 2004). Las principales variables del proceso son temperatura de reacción, velocidad espacial, presión parcial de hidrógeno y relación H_2 /carga. Los rangos típicos de las variables del proceso en el hidrotratamiento de naftas, para ser alimentadas posteriormente al reformador, se presentan en la Tabla N° A.1. Entre dichas naftas se encuentran: naftas pesadas de la

destilación atmosférica (o HSR por sus siglas en inglés *heavy straight-run*), naftas craqueadas y naftas sintéticas.

Tabla N° A.1. Rangos típicos de las condiciones usadas para el hidrotratamiento de varios tipos de naftas. (Antos, 2004)

| | Nafta pesada virgen (HSR) | Nafta craqueada o mezcla HSR y craqueada | Nafta sintética o mezcla HSR y sintética |
|---|----------------------------------|---|---|
| Severidad | Baja | Media | Alta |
| Condiciones de operación | | | |
| Temperatura (°C) | 230 - 310 | 280 - 330 | 300 - 350 |
| Presión parcial de Hidrógeno (KPa) | 410 - 1030 | 1030 - 2760 | 3450 - 6900 |
| Relación H ₂ /carga (Nm ³ /m ³) | 36-72 | 72-180 | 180-1080 |
| Velocidad espacial (hr ⁻¹) | 7.0 - 15.0 | 3.0 - 6.0 | 5.8 - 2.0 |

A.2.1. Temperatura de reacción

La temperatura es una de las variables que define la severidad del proceso. Aunque el aumento de la temperatura promueve a la remoción de azufre y nitrógeno, la mayoría de las reacciones de hidrotratamiento se llevan a cabo por debajo de 427°C (800°F) para minimizar el craqueo y la formación de coque (Gary, 2001). En el caso del hidrotratamiento de nafta esta variable no supera los 350°C (662°F).

Otro efecto de temperaturas muy elevadas, es que promueven la reacción de recombinación de olefinas y sulfuro de hidrógeno, para formar mercaptanos como se describe de manera general en la reacción A.1 (Antos, 2004).



Donde R y R', son cadenas de hidrocarburos saturados (grupos alquilo).

A.2.2. Velocidad espacial

Cuando se mantienen las demás condiciones constantes y se aumenta la velocidad espacial, esto causa una reducción en la conversión, en el consumo de hidrógeno, y en la formación de coque (Gary, 2001). Sin embargo, este efecto puede ser compensado con un aumento en la temperatura de reacción y la presión parcial de hidrógeno. Como se muestra en la Tabla N° A.1, bajo condiciones de baja severidad el rango de la velocidad espacial (LSHV por sus siglas en inglés liquid hourly space velocity), varía desde 7 hasta 10, e incluso puede alcanzar valores hasta de 15 hr⁻¹. Operando a una mayor severidad la LHSV está usualmente entre 0,8 y 2.

A.2.3. Presión parcial de hidrógeno

El hidrógeno es un componente esencial en el hidrotratamiento. En la práctica comercial, los requisitos de hidrógeno fresco son de 2 a 10 veces la cantidad

estequiométrica requerida, y esto es debido, entre otras cosas, a la pérdida por solubilidad en la fracción de crudo.

El aumento de la presión parcial de hidrógeno aumenta la hidrogenación de compuestos insaturados, la remoción de azufre y nitrógeno, y reduce la formación de coque (Gary, 2001). Cabe señalar que la presión parcial de hidrógeno puede ser alterada por cambios en la presión total, la relación gas tratante/carga, y la pureza del hidrógeno en el gas tratante. Los rangos típicos de dicha variable se presentan en la Tabla N° A.1.

A.2.4. Relación H₂/Carga

Es la razón entre el flujo volumétrico de hidrógeno y el flujo volumétrico de hidrocarburo que se alimentan a la unidad. Es una variable fijada por los requerimientos de consumo de hidrógeno y presión parcial mínima de H₂. Por ello está sujeta a la disponibilidad de H₂ fresco, y a la capacidad del compresor de gas de reciclo.

Un aumento en el valor de esta relación, representa una mayor disponibilidad de H₂ a través de todo el reactor, lo que favorece la cinética de las reacciones de Hidrotratamiento. Por el contrario, una menor relación H₂/Carga promueve una mayor formación de coque y la desactivación del catalizador.

A.3. Reacciones de hidrotratamiento

El catalizador de reformación de naftas es gradualmente envenado por los compuestos de azufre presentes en la alimentación, ya que estos se adsorben sobre su superficie, y desactivan los sitios metálicos; por lo que, un elevado contenido de azufre en la carga, conduce a una desactivación rápida, y a una excesiva coquificación. Por lo tanto, en operaciones comerciales se requiere que el contenido de azufre en la carga sea extremadamente bajo (por ejemplo ≤ 1 ppm), justificando el costo de eliminación de azufre de la alimentación al reformador, por la extensión de vida que le da a su catalizador. (Antos, 2004)

Con base en que el azufre es el contaminante más dañino y el que se encuentra en mayor proporción en las naftas, la principal reacción de hidrotratamiento es la desulfuración; sin embargo en paralelo a ésta toman lugar muchas otras reacciones debido a la severidad para hidrodesulfurar (Gary, 2001). De hecho, en el hidrotratamiento catalítico de una nafta puede lograrse simultáneamente la desulfuración, la desnitrógenación, y la saturación de olefinas.

A.4. Termodinámica de las reacciones

La mayor parte de las reacciones de hidrotratamiento son predominantemente exotérmicas como se observa en la Tabla N° A.2, con la salvedad de la reacción de formación de coque. Por lo cual, el control de ese desprendimiento de calor es una de las primeras consideraciones en el diseño y la operatividad de las unidades de hidrotratamiento.

Tabla N° A. 2. Entalpías de las reacciones de hidrotratamiento. (Robinson and Dolbear, 2006)

| Tipo de Reacción | ΔH_R (KJ/m ³ de H ₂ consumido) |
|-----------------------------|--|
| Hidrodesulfuración (HDS) | -2,5 a -3,0 |
| Hidrodesnitrogenación (HDN) | -2,5 a -3,0 |
| Hidrodesoxigenación (HDO) | -2,5 a -3,0 |
| Saturación de olefinas | -3,0 |
| Hidrodesmetalización (HDM) | -5,5 |
| Formación de coque | +3,0 |

Por otro lado, las reacciones son esencialmente irreversibles, por lo que su culminación puede proceder si el hidrógeno está presente en cantidades estequiométricas bajo las condiciones de reacción empleadas. La reacción de saturación de aromáticos (HDA) por ser la única reversible y exotérmica, a medida que se aumenta la temperatura alcanza un máximo de conversión.

A.5. Cinética de las Reacciones

Las dos principales reacciones en el hidrotratamiento de naftas son HDS y HDN, y generalmente están representadas por cinéticas de primer orden. Los modelos cinéticos están basados en el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) para reacciones heterogéneas, según el cual: a) la adsorción de los reactantes en los sitios ácidos y metálicos sobre la superficie del catalizador, b) las reacciones entre los reactivos incluyen saturación, craqueo, HDS e HDN, y c) la desorción de productos. Los efectos de inhibición también se modelan. Estos incluyen la adsorción de nitrógeno orgánico en sitios ácidos y la inhibición de las reacciones de HDS por parte del H₂S. (Robinson and Dolbear, 2006)

La cinética de la HDS de un número de compuestos modelos de azufre ha sido reportada por Kabe, 1999. Puesto que en la nafta por lo general los compuestos de tiofeno son las especies azufradas menos reactivas respecto a los mercaptanos, sulfuros, y disulfuros, ha sido objeto de mayores estudios cinéticos. La Figura N° A.1 muestra las vías para la HDS del tiofeno.

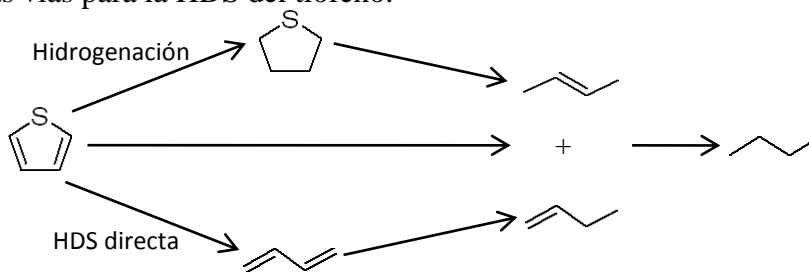


Figura N° A.1. Mecanismo de reacción propuesto para la hidrodesulfuración de tiofeno. (Robinson and Dolbear, 2006)

Dos principales vías de reacción se han propuesto en la literatura (Antos, 2004):

- 1) El tiofeno se hidrogena antes de la desulfuración para dar tetrahidrotiofeno, que se desulfura a buteno. En este caso, se forman adicionalmente pequeñas

cantidades de butadieno, pero éste es rápidamente hidrogenado a buteno. Los butenos a su vez son más lentamente hidrogenados a butano.

- 2) El tiofeno se desulfura antes de la hidrogenación para dar butadieno, que se hidrogena a butano.

Entre los modelos cinéticos propuestos, Satterfield y Roberts, 1968, reportaron el primer ejemplo de la determinación de la cinética de la HDS de tiofeno. La reacción se llevó a cabo en estado estacionario en un reactor de flujo en recirculación, utilizando Co-Mo/Al₂O₃ como catalizador, y en ausencia de influencia de fenómenos de transferencia de masa por operar entre 235-265°C. La desaparición de tiofeno fue representada por el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood como siguiente:

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS}K_T P_T K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_T P_T + K_{H_2S} P_{H_2S})^2} \quad (A.2)$$

Donde r_{HDS} es la velocidad de HDS; k_{HDS} es la constante de HDS; K_T , K_{H_2S} y K_{H_2} son las constantes de adsorción de equilibrio del tiofeno, del sulfuro de hidrógeno y del hidrógeno respectivamente. P_T , P_{H_2S} y P_{H_2} son las presiones parciales del tiofeno, del sulfuro de hidrógeno y del hidrógeno respectivamente. La expresión de velocidad implica que la reacción superficial entre el hidrógeno y el tiofeno es el paso controlante, y que el sulfuro de hidrógeno y el tiofeno compiten por adsorberse en los sitios activos del catalizador.

A.6. Catalizadores de hidrotratamiento

Los catalizadores de óxidos de cobalto (CoO) y molibdeno (MoO₃) soportados sobre alúmina (Al₂O₃) son los de mayor uso hoy en día en la HDS, por ser altamente selectivos, fáciles de regenerar y resistentes a los venenos. Los catalizadores de Co-Mo/Al₂O₃ se emplean si el principal objetivo es la remoción de azufre, por su selectividad a la HDS, mientras que si lo que se desea es la reducción de nitrógeno y la saturación de olefinas, el catalizador preferido será níquel-molibdeno soportados en alúmina (Ni-Mo/Al₂O₃) (Gary, 2001). En la Tabla N° A.3 presentada a continuación, se muestra un resumen con los catalizadores comúnmente empleados de acuerdo con el objetivo principal del hidrotratamiento

Tabla N° A.3. Catalizadores empleados en Hidrotratamiento. (Robinson and Dolbear, 2006)

| Catalizador | Tipo de Reacción |
|---|--------------------|
| CoO-MoO ₃ /Al ₂ O ₃ | HDS |
| NiO-MoO ₃ /Al ₂ O ₃ | HDN, HDO, HDM, HDA |
| NiW/Al ₂ O ₃ | HDA |
| NiMo/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | Hidrocrackeo |

En los catalizadores de hidrocrackeo presentados en la Tabla N° A.3, el paladio y platino también pueden ser empleados en lugar del Ni y Mo, pero sólo en medios con bajo contenido de H₂S, por presentar envenenamiento frente al azufre.

Apéndice B.

Estudio cuantitativo de respuestas (Aproximación de Lenth)

Luego de realizados los experimentos, se hace un análisis estadístico de las respuestas a través de la estimación de los pesos (b_j), los cuales representan el grado de influencia de cada factor sobre la(s) respuesta(s), lo que permite definir las variables de impacto sobre el fenómeno en estudio. Para ello, es empleada la aproximación de Lenth, la cual está descrita en detalle a continuación.

1. Calcular los pesos, según la siguiente ecuación:

$$b_j = \frac{\sum X_{j,i} Y_i}{N^{\circ} \text{ total de experimentos}} \quad (\text{B.1})$$

Donde:

b_j : peso del factor j .

$X_{j,i}$: dígito con el que se representa el nivel, es decir, tomará el valor de -1 o 1 dependiendo del nivel del factor j en el experimento i .

Y_i : valor de la variable respuesta para el experimento i .

Para el cálculo de los pesos de las interacciones entre los factores:

$$b_{j-k} = \frac{\sum (X_{j,i} \cdot X_{k,i}) Y_i}{N^{\circ} \text{ total de experimentos}} \quad (\text{B.2})$$

Donde:

b_{j-k} : peso de la interacción entre el factor j y el factor k .

$X_{k,i}$: dígito con el que se representa el nivel, es decir, tomará el valor de -1 o 1 dependiendo del nivel del factor k en el experimento i .

2. Calcular la mediana de los $|b_j|$. Una vez calculado el peso de cada factor, se procede a sacarle el valor absoluto. Seguidamente se ordenan estos valores en orden creciente. Para el caso en que el número de factores sean impares, la mediana es única, y es el término que ocupa el valor central. Para el caso en que el número de factores sean pares, al no haber un único valor central, entonces la mediana se obtiene como mediana aritmética de los valores centrales.

3. Estimar pseudo desviación típica (PDT), como sigue:

$$PDT = 1,5 \times \text{mediana}(|b_j|) \quad (\text{B.3})$$

4. Descartar los $b_j > 2,5 \times PDT$

5. Repetir los pasos 1, 2, 3.

6. Estimar el margen de error (ME), según la siguiente expresión.

$$ME = t_{a,d} \times PDT \quad (B.4)$$

Donde:

$t_{a,d}$: es el valor de la distribución de la t de student (Ver Tabla N° B.1 y B.2), para una probabilidad acumulada (a) que puede tomar valores desde 0,55 hasta 0,9995, y unos grados de libertad (d) calculados como sigue a continuación:

$$d = \frac{N^{\circ} \text{ factores}_{\text{perduran}}}{3} \quad (B.5)$$

es decir, los grados de libertad serán el número de factores que perduran después de efectuar los pasos 1, 2, 3 y 4, entre tres (3).

7. Graficar los pesos de los factores (b_j) como barras, en conjunto con el margen de error (ME).
8. Todos los b_j que caigan en la barra del ME, son factores que probablemente no tienen efecto sobre la(s) respuesta(s). Aquellos b_j que excedan la barra del ME, son factores que probablemente si tienen un impacto sobre la(s) respuesta(s).
9. Todos los b_{j-k} que caigan en la barra del ME, corresponden a las interacciones entre los factores j y k que se consideran mínimas. Aquellos b_{j-k} que excedan la barra del ME, corresponden a las interacciones que probablemente si existen entre los factores j y k; en caso tal debe evaluarse una matriz 2^2 con dichos factores, que permitirá concluir si efectivamente existe interacción entre ellos.

Tabla N° B.1. Tabla de Distribución de T de Student para probabilidades acumuladas variando en 0,05; desde 0,55 hasta 0,95.

| Grados de Libertad | Probabilidad acumulada | | | | | | | |
|--------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0,550 | 0,600 | 0,650 | 0,700 | 0,750 | 0,800 | 0,850 | 0,900 |
| 1 | 0,158 | 0,325 | 0,510 | 0,727 | 1,000 | 1,376 | 1,963 | 3,078 |
| 2 | 0,142 | 0,289 | 0,445 | 0,617 | 0,816 | 1,061 | 1,386 | 1,886 |
| 3 | 0,137 | 0,277 | 0,424 | 0,584 | 0,765 | 0,978 | 1,250 | 1,638 |
| 4 | 0,134 | 0,271 | 0,414 | 0,569 | 0,741 | 0,941 | 1,190 | 1,533 |
| 5 | 0,132 | 0,267 | 0,408 | 0,559 | 0,727 | 0,920 | 1,156 | 1,476 |
| 6 | 0,131 | 0,265 | 0,404 | 0,553 | 0,718 | 0,906 | 1,134 | 1,440 |
| 7 | 0,130 | 0,263 | 0,402 | 0,549 | 0,711 | 0,896 | 1,119 | 1,415 |
| 8 | 0,130 | 0,262 | 0,399 | 0,546 | 0,706 | 0,889 | 1,108 | 1,397 |
| 9 | 0,129 | 0,261 | 0,398 | 0,543 | 0,703 | 0,883 | 1,100 | 1,383 |
| 10 | 0,129 | 0,260 | 0,397 | 0,542 | 0,700 | 0,879 | 1,093 | 1,372 |
| 11 | 0,129 | 0,260 | 0,396 | 0,540 | 0,697 | 0,876 | 1,088 | 1,363 |
| 12 | 0,128 | 0,259 | 0,395 | 0,539 | 0,695 | 0,873 | 1,083 | 1,356 |
| 13 | 0,128 | 0,259 | 0,394 | 0,538 | 0,694 | 0,870 | 1,079 | 1,350 |
| 14 | 0,128 | 0,258 | 0,393 | 0,537 | 0,692 | 0,868 | 1,076 | 1,345 |
| 15 | 0,128 | 0,258 | 0,393 | 0,536 | 0,691 | 0,866 | 1,074 | 1,341 |
| 16 | 0,128 | 0,258 | 0,392 | 0,535 | 0,690 | 0,865 | 1,071 | 1,337 |
| 17 | 0,128 | 0,257 | 0,392 | 0,534 | 0,689 | 0,863 | 1,069 | 1,333 |
| 18 | 0,127 | 0,257 | 0,392 | 0,534 | 0,688 | 0,862 | 1,067 | 1,330 |
| 19 | 0,127 | 0,257 | 0,391 | 0,533 | 0,688 | 0,861 | 1,066 | 1,328 |
| 20 | 0,127 | 0,257 | 0,391 | 0,533 | 0,687 | 0,860 | 1,064 | 1,325 |
| 21 | 0,127 | 0,257 | 0,391 | 0,532 | 0,686 | 0,859 | 1,063 | 1,323 |
| 22 | 0,127 | 0,256 | 0,390 | 0,532 | 0,686 | 0,858 | 1,061 | 1,321 |
| 23 | 0,127 | 0,256 | 0,390 | 0,532 | 0,685 | 0,858 | 1,060 | 1,319 |
| 24 | 0,127 | 0,256 | 0,390 | 0,531 | 0,685 | 0,857 | 1,059 | 1,318 |
| 25 | 0,127 | 0,256 | 0,390 | 0,531 | 0,684 | 0,856 | 1,058 | 1,316 |
| 26 | 0,127 | 0,256 | 0,390 | 0,531 | 0,684 | 0,856 | 1,058 | 1,315 |
| 27 | 0,127 | 0,256 | 0,389 | 0,531 | 0,684 | 0,855 | 1,057 | 1,314 |
| 28 | 0,127 | 0,256 | 0,389 | 0,530 | 0,683 | 0,855 | 1,056 | 1,313 |
| 29 | 0,127 | 0,256 | 0,389 | 0,530 | 0,683 | 0,854 | 1,055 | 1,311 |
| 30 | 0,127 | 0,256 | 0,389 | 0,530 | 0,683 | 0,854 | 1,055 | 1,310 |
| 35 | 0,127 | 0,255 | 0,388 | 0,529 | 0,682 | 0,852 | 1,052 | 1,306 |
| 40 | 0,126 | 0,255 | 0,388 | 0,529 | 0,681 | 0,851 | 1,050 | 1,303 |
| 45 | 0,126 | 0,255 | 0,388 | 0,528 | 0,680 | 0,850 | 1,049 | 1,301 |
| 50 | 0,126 | 0,255 | 0,388 | 0,528 | 0,679 | 0,849 | 1,047 | 1,299 |
| 55 | 0,126 | 0,255 | 0,387 | 0,527 | 0,679 | 0,848 | 1,046 | 1,297 |
| 60 | 0,126 | 0,254 | 0,387 | 0,527 | 0,679 | 0,848 | 1,045 | 1,296 |

Tabla N° B.2. Tabla de Distribución de T de Student para probabilidades acumuladas 0,950; 0,975; 0,990; 0,995; 0,998; 0,999 y 0,9995.

| Grados de Libertad | Probabilidad acumulada | | | | | | |
|--------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | 0,950 | 0,975 | 0,990 | 0,995 | 0,998 | 0,999 | 0,9995 |
| 1 | 6,314 | 12,71 | 31,82 | 63,66 | 127,3 | 318,3 | 636,6 |
| 2 | 2,920 | 4,303 | 6,965 | 9,925 | 14,09 | 22,33 | 31,60 |
| 3 | 2,353 | 3,182 | 4,541 | 5,841 | 7,453 | 10,21 | 12,92 |
| 4 | 2,132 | 2,776 | 3,747 | 4,604 | 5,598 | 7,173 | 8,610 |
| 5 | 2,015 | 2,571 | 3,365 | 4,032 | 4,773 | 5,893 | 6,869 |
| 6 | 1,943 | 2,447 | 3,143 | 3,707 | 4,317 | 5,208 | 5,959 |
| 7 | 1,895 | 2,365 | 2,998 | 3,499 | 4,029 | 4,785 | 5,408 |
| 8 | 1,860 | 2,306 | 2,896 | 3,355 | 3,833 | 4,501 | 5,041 |
| 9 | 1,833 | 2,262 | 2,821 | 3,250 | 3,690 | 4,297 | 4,781 |
| 10 | 1,812 | 2,228 | 2,764 | 3,169 | 3,581 | 4,144 | 4,587 |
| 11 | 1,796 | 2,201 | 2,718 | 3,106 | 3,497 | 4,025 | 4,437 |
| 12 | 1,782 | 2,179 | 2,681 | 3,055 | 3,428 | 3,930 | 4,318 |
| 13 | 1,771 | 2,160 | 2,650 | 3,012 | 3,372 | 3,852 | 4,221 |
| 14 | 1,761 | 2,145 | 2,624 | 2,977 | 3,326 | 3,787 | 4,140 |
| 15 | 1,753 | 2,131 | 2,602 | 2,947 | 3,286 | 3,733 | 4,073 |
| 16 | 1,746 | 2,120 | 2,583 | 2,921 | 3,252 | 3,686 | 4,015 |
| 17 | 1,740 | 2,110 | 2,567 | 2,898 | 3,222 | 3,646 | 3,965 |
| 18 | 1,734 | 2,101 | 2,552 | 2,878 | 3,197 | 3,610 | 3,922 |
| 19 | 1,729 | 2,093 | 2,539 | 2,861 | 3,174 | 3,579 | 3,883 |
| 20 | 1,725 | 2,086 | 2,528 | 2,845 | 3,153 | 3,552 | 3,850 |
| 21 | 1,721 | 2,080 | 2,518 | 2,831 | 3,135 | 3,527 | 3,819 |
| 22 | 1,717 | 2,074 | 2,508 | 2,819 | 3,119 | 3,505 | 3,792 |
| 23 | 1,714 | 2,069 | 2,500 | 2,807 | 3,104 | 3,485 | 3,768 |
| 24 | 1,711 | 2,064 | 2,492 | 2,797 | 3,091 | 3,467 | 3,745 |
| 25 | 1,708 | 2,060 | 2,485 | 2,787 | 3,078 | 3,450 | 3,725 |
| 26 | 1,706 | 2,056 | 2,479 | 2,779 | 3,067 | 3,435 | 3,707 |
| 27 | 1,703 | 2,052 | 2,473 | 2,771 | 3,057 | 3,421 | 3,690 |
| 28 | 1,701 | 2,048 | 2,467 | 2,763 | 3,047 | 3,408 | 3,674 |
| 29 | 1,699 | 2,045 | 2,462 | 2,756 | 3,038 | 3,396 | 3,659 |
| 30 | 1,697 | 2,042 | 2,457 | 2,750 | 3,030 | 3,385 | 3,646 |
| 35 | 1,690 | 2,030 | 2,438 | 2,724 | 2,996 | 3,340 | 3,591 |
| 40 | 1,684 | 2,021 | 2,423 | 2,704 | 2,971 | 3,307 | 3,551 |
| 45 | 1,679 | 2,014 | 2,412 | 2,690 | 2,952 | 3,281 | 3,520 |
| 50 | 1,676 | 2,009 | 2,403 | 2,678 | 2,937 | 3,261 | 3,496 |
| 55 | 1,673 | 2,004 | 2,396 | 2,668 | 2,925 | 3,245 | 3,476 |
| 60 | 1,671 | 2,000 | 2,390 | 2,660 | 2,915 | 3,232 | 3,460 |

Apéndice C.

Balances de masa en el sistema.

Los balances de masa en un reactor proporcionan las bases para relacionar la velocidad de producción y la composición de los productos con la velocidad de reacción química. Si la operación no es estable, también existirán cambios con respecto al tiempo.

Para la evaluación de cada modelo, fue necesario resolver los balances de masa de cada sistema planteado en la sección 4.2.1, para así determinar las concentraciones finales predichas por cada modelo cinético, y posteriormente pre-seleccionar el mejor candidato entre ellos:

➤ Sistema en continuo:

A continuación se presenta un diagrama de bloques que esquematiza la planta operando en continuo.

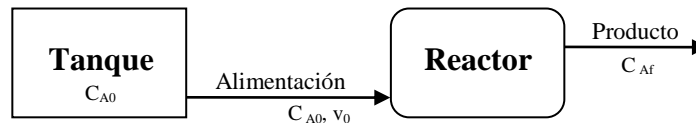


Figura N° C.1 Diagrama de bloques de la planta en sistema en continuo, a escala laboratorio.

Como lo que se busca es determinar las concentraciones finales predichas por cada modelo cinético, y la concentración en el tanque siempre permanece constante, por ende la alimentación entra al reactor con un flujo volumétrico v_0 , presentando una concentración invariable en el tiempo (C_{A0}). Por lo anterior, en este sistema en continuo sólo hizo falta centrarse en el reactor, que fue el único factor que permitió un cambio en la concentración final de los productos (C_{Af}).

Este reactor puede ser modelado como un reactor de flujo pistón ideal, donde la corriente de alimentación entra por un extremo y la corriente de producto sale por el otro lado, variando la composición del fluido con la coordenada de posición en la dirección del flujo; en consecuencia, el balance de materia para un componente de la reacción ha de referirse a un elemento diferencial de volumen ∂V . Por consiguiente, para el reactante A tenemos:

$$\left(\begin{array}{c} \text{caudal de} \\ \text{entrada de} \\ \text{reactante en} \\ \text{el elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{caudal de} \\ \text{salida de} \\ \text{reactante} \\ \text{del elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{caudal perdido de} \\ \text{reactante debido a} \\ \text{la reacción química} \\ \text{en el elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{caudal de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de reactante} \\ \text{en el elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right) \quad \nearrow 0$$

Con referencia a la Figura N° C.2, observamos que para el volumen ∂V :

$$\text{Entrada de A, moles/tiempo} = F_A$$

Salida de A, moles/tiempo = $F_A + \partial F_A$
 Desaparición de A por reacción, moles/tiempo = $(-r_A) \times \partial V$

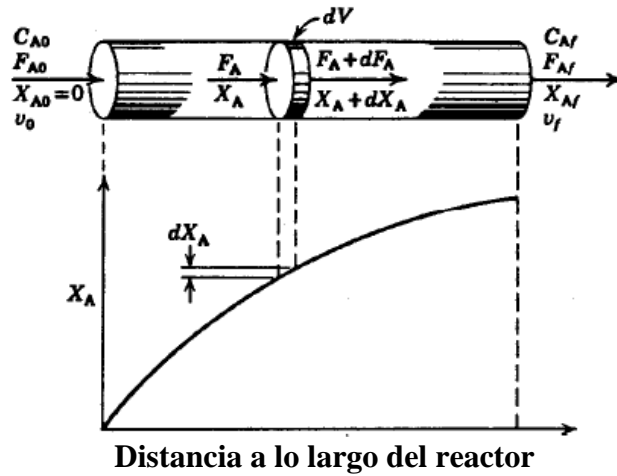


Figura N° C. 2 Nomenclatura utilizada en un reactor flujo pistón. (Levenspiel, 1987)

Introduciendo estos tres términos en el balance de materia anterior obtenemos:

$$F_A = (F_A + \partial F_A) + (-r_A) \partial V \quad (C.1)$$

Y teniendo en cuenta que:

$$\partial F_A = \partial [F_{A0}(1 - X_A)] = -F_{A0} \partial X_A \quad (C.2)$$

Por sustitución resulta:

$$F_{A0} \partial X_A = (-r_A) \partial V \quad (C.3)$$

Por consiguiente, ésta es la ecuación referida a A para el volumen ∂V en la sección diferencial del reactor; para todo el reactor es necesario integrar esta expresión. Teniendo en cuenta que el caudal molar de la alimentación, F_{A0} , es constante, mientras que $-r_A$ depende de las concentraciones de las sustancias o de la conversión (X_A), tenemos:

$$V = F_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{\partial X_A}{-r_A} \quad (C.4)$$

Para el caso especial en que la densidad del sistema sea constante, son válidas las ecuaciones C.5 y C.6, por lo que la ecuación C.4 se transforma en la expresión C.7:

$$X_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \quad (C.5)$$

$$\partial X_A = -\frac{C_A}{C_{A0}} \quad (C.6)$$

$$\tau_R = \frac{V}{v_0} = \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{\partial C_A}{-r_A} \quad (C.7)$$

Donde τ_R es el tiempo espacial; tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación igual al volumen del reactor, en condiciones determinadas.

Estas ecuaciones de diseño C.3 y C.7 pueden expresarse en función de las concentraciones o de las conversiones. Para el caso en que el sistema varíe su densidad, es más conveniente utilizar las conversiones, mientras que para el caso en que el sistema conserva constante su densidad puede emplearse indistintamente las dos formas. Cualquiera que sea su forma, las ecuaciones de diseño interrelacionan la velocidad de reacción, la concentración final, el volumen del reactor, y el caudal de la alimentación, de tal manera que si se desconoce por ejemplo la magnitud de la concentración final, pueda calcularse a partir de las otras tres propiedades.

➤ Sistema en recirculación:

A continuación se presenta un diagrama de bloques que esquematiza la planta operando en recirculación.

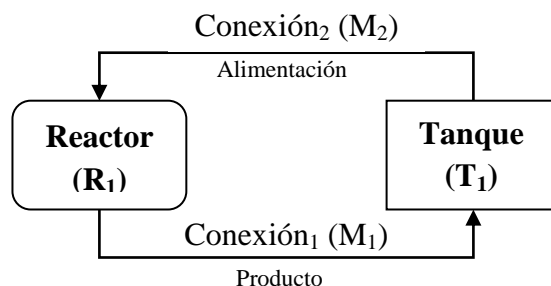


Figura N° C.3. Diagrama de bloques de la planta en sistema en recirculación, a escala laboratorio.

Suposiciones:

- R_1 , M_1 y M_2 se comportan como flujo pistón ideal. En otras palabras, no hay dispersión radial ni axial.
- T_1 se comporta como tanque agitado continuo ideal.
- Flujo constante. En otras palabras, la concentración de las especies azufradas y/o olefínicas es despreciable respecto a la masa total de hidrocarburo. No hay pérdidas por volatilización u otra causa en el sistema.
- Para $t=0$, concentración en todos los puntos igual a C_0 .

○ Balance de masa del reactor:

Planteando el balance de masa diferencial en el reactor bajo la suposición de flujo pistón ideal y flujos volumétricos en estado estacionario, según la ecuación C.3, y agrupando e integrando a ambos lados de la igualdad, tenemos que el tiempo espacial del reactor está definido según la ecuación C.7.

Por otro lado, la concentración de entrada al reactor puede también variar con el tiempo. En este caso, la concentración de salida se ve afectada únicamente luego de transcurrido un tiempo igual al τ_R , el cual corresponde al tiempo de residencia del reactor. La resolución del sistema va a depender de la expresión cinética evaluada. A continuación se presentan las soluciones para las soluciones cinéticas consideradas:

- Para una cinética de orden cero se obtiene:

En el intervalo desde un tiempo $t = 0$ hasta $t = \tau_R$.

$$C_{\text{salida}}^{\text{R}_1}(t) = C_{\text{entrada}}^{\text{R}_1}(t - \tau_R) - k_r(t - \tau_R) \quad (\text{C.8})$$

Para un tiempo $t \geq \tau_R$.

$$C_{\text{salida}}^{\text{R}_1}(t) = C_{\text{entrada}}^{\text{R}_1}(t - \tau_R) - k_r \tau_R \quad (\text{C.9})$$

- Para una cinética de orden 1 se obtiene:

En el intervalo desde un tiempo $t = 0$ hasta $t = \tau_R$.

$$C_{\text{salida}}^{\text{R}_1}(t) = C_{\text{entrada}}^{\text{R}_1}(t - \tau_R) \times \exp(-k_r(t - \tau_R)) \quad (\text{C.10})$$

Para un tiempo $t \geq \tau_R$.

$$C_{\text{salida}}^{\text{R}_1}(t) = C_{\text{entrada}}^{\text{R}_1}(t - \tau_R) \times \exp(-k_r \tau_R) \quad (\text{C.11})$$

- Para una cinética de orden n se obtiene:

En el intervalo desde un tiempo $t = 0$ hasta $t = \tau_R$.

$$C_{\text{salida}}^{\text{R}_1}(t) = \left[\left(\frac{C_{\text{entrada}}^{\text{R}_1}}{-n+1} (t - \tau_R) - k_r(t - \tau_R) \right) \times (-n + 1) \right]^{\frac{1}{-n+1}} \quad (\text{C.12})$$

Para un tiempo $t \geq \tau_R$.

$$C_{\text{salida}}^{\text{R}_1}(t) = \left[\left(\frac{C_{\text{entrada}}^{\text{R}_1}}{-n+1} (t - \tau_R) - k_r(\tau_R) \right) \times (-n + 1) \right]^{\frac{1}{-n+1}} \quad (\text{C.13})$$

- Para una cinética donde se involucra la transferencia de masa y la reacción química, se obtiene:

En el intervalo desde un tiempo $t = 0$ hasta $t = \tau_R$.

$$C_{salida}^{R_1}(t) = C_{entrada}^{R_1}(t - \tau_R) \times \exp\left(-\left(\frac{K_C \times K_d}{K_d + K_c}\right)(t - \tau_R)\right) \quad (C.14)$$

Para un tiempo $t \geq \tau_R$.

$$C_{salida}^{R_1}(t) = C_{entrada}^{R_1}(t - \tau_R) \times \exp\left(-\left(\frac{K_C \times K_d}{K_d + K_c}\right)\tau_R\right) \quad (C.15)$$

- Para una cinética donde la transferencia de masa es el paso controlante, se obtiene:

En el intervalo desde un tiempo $t = 0$ hasta $t = \tau_R$.

$$C_{salida}^{R_1}(t) = C_{entrada}^{R_1}(t - \tau_R) \times \exp(-k_d(t - \tau_R)) \quad (C.16)$$

Para un tiempo $t \geq \tau_R$.

$$C_{salida}^{R_1}(t) = C_{entrada}^{R_1}(t - \tau_R) \times \exp(-k_d\tau_R) \quad (C.17)$$

- Para una cinética mecanicista donde está presente el fenómeno de adsorción, se obtiene:

En el intervalo desde un tiempo $t = 0$ hasta $t = \tau_R$.

$$\ln\left(C_{salida}^{R_1}(t)\right) + k_a C_{salida}^{R_1}(t) = \ln\left(C_{entrada}^{R_1}(t - \tau_R)\right) + k_a C_{entrada}^{R_1}(t - \tau_R) - k_r k_a (t - \tau_R) \quad (C.18)$$

Para un tiempo $t \geq \tau_R$.

$$\ln\left(C_{salida}^{R_1}(t)\right) + k_a C_{salida}^{R_1}(t) = \ln\left(C_{entrada}^{R_1}(t - \tau_R)\right) + k_a C_{entrada}^{R_1}(t - \tau_R) - k_r k_a \tau_R \quad (C.19)$$

Por otro lado, las condiciones iniciales del sistema al inicio de cada experiencia son:

$$\text{Condiciones Iniciales } \begin{cases} C_{entrada}^{R_1}(t = 0) = C_0 \\ C_{salida}^{R_1}(t = 0) = C_0 \end{cases}$$

Donde C_0 es la concentración de la alimentación.

Las condiciones de borde van a depender de la procedencia de la alimentación al equipo. La alimentación al equipo proviene de la salida del reservorio, o tanque T_1 , luego de haber recorrido la conexión M_2 , la cual tiene un tiempo de residencia definido por:

$$\tau_{M_2} = \frac{F}{V_{M_2}} \quad (C.20)$$

Donde:

F : flujo de recirculación.

V_{M_2} : volumen de la sección transversal de la conexión M_2 .

Por lo que en cada tiempo t , la concentración de la alimentación al reactor R_1 va a ser:

$$C_{\text{entrada}}^{R_1}(t) = C_{\text{salida}}^{R_1}(t - \tau_{M_2}) \quad (C.21)$$

- Balance de masa del tanque o reservorio:

Se plantea el balance de masa en el tanque, bajo la suposición de mezcla completa y flujos volumétricos en estado estacionario:

$$F(C_{\text{entrada}}^{T_1}(t) - C_{\text{salida}}^{T_1}) = \frac{\partial C_{\text{salida}}^{T_1}}{\partial t} V_{T_1} \quad (C.22)$$

Donde:

V_{T_1} : volumen del tanque o reservorio.

Agrupando e integrando ambos lados de la igualdad se tiene:

$$\int_0^t \frac{F}{V_{T_1}} \partial t = \int_{C_{\text{salida}}^{T_1}(0)}^{C_{\text{salida}}^{T_1}(t)} \frac{\partial C_{\text{salida}}^{T_1}}{C_{\text{entrada}}^{T_1}(t) - C_{\text{salida}}^{T_1}} \quad (C.23)$$

Considerando que la concentración de entrada al tanque también puede variar con el tiempo, con una función matemática desconocida, el sistema pudo resolverse por incrementos finitos, quedando la solución genérica de la forma:

$$C_{\text{salida}}^{T_1}(t_{i+1}) = C_{\text{salida}}^{T_1}(t_i) + \frac{[(C_{\text{entrada}}^{T_1}(t) - C_{\text{salida}}^{T_1}) \cdot (t_{i+1} - t_i)]}{\tau_{T_1}} \quad (C.24)$$

Por otro lado, las condiciones iniciales del sistema al inicio de cada experiencia son:

$$\text{Condiciones Iniciales} \begin{cases} C_{\text{entrada}}^{T_1}(t = 0) = C_0 \\ C_{\text{salida}}^{T_1}(t = 0) = C_0 \end{cases}$$

Las condiciones de borde van a depender de la procedencia de la alimentación al equipo. La alimentación al equipo proviene de la salida del reactor R_1 , luego de haber recorrido la conexión M_1 , la cual tiene un tiempo de residencia definido por:

$$\tau_{M_1} = \frac{F}{V_{M_1}} \quad (\text{C.25})$$

Donde:

V_{M_2} : volumen de la sección transversal de la conexión M_1 .

Por lo que en cada tiempo t , la concentración de la alimentación al tanque T_1 va a ser:

$$C_{\text{entrada}}^{T_1}(t) = C_{\text{salida}}^{T_1}(t - \tau_{M_1}) \quad (\text{C.26})$$

Apéndice D.

Modelo Mecanicista.

A continuación se presenta el desarrollo de las ecuaciones de velocidad para el caso de adsorción sobre superficies catalíticas.

➤ Mecanismo 1:

Las premisas del mecanismo 1 propuesto son las siguientes:

- 1) La especie reaccionante se adsorbe sobre sitios metálicos de la misma naturaleza que aquellos sobre los que está adsorbido el H^\bullet (Ya hay sitios ocupados por el H^\bullet , producto de la difusión de éste desde el compartimiento electroquímico al compartimiento químico del reactor).
- 2) Las concentraciones de las especies azufradas u olefínicas adsorbidas sobre la superficie de reacción, están en equilibrio con las correspondientes concentraciones de las especies en la fase líquida.
- 3) Los pasos de reacción que implican adición/remoción de hidrógeno, así como ruptura/formación de enlaces, se encuentran en equilibrio, a excepción de aquellas reacciones cuyo producto sea H_2S .
- 4) El H_2S por ser un producto en fase gas, se desorbe de manera irreversible. No se asume en equilibrio de adsorción porque se opera a presión ambiente, y en un sistema abierto, lo que implica pérdidas por volatilidad. Por tanto, el paso de reacción correspondiente tampoco se encuentra en equilibrio.
- 5) El hidrógeno que reacciona es el hidrógeno atómico adsorbido sobre la lámina de paladio.
- 6) El H^\bullet reacciona consigo mismo para formar H_2 gaseoso. Tampoco está en equilibrio de adsorción, por las mismas razones descritas anteriormente para el H_2S .

En la Figura N° D.1, se muestra el mecanismo propuesto para la conversión de especies azufradas, construido a partir de las premisas 1 a la 6 antes mencionadas. Análogamente, en la Figura N° D.2 se presenta el mecanismo propuesto de conversión de olefinas.

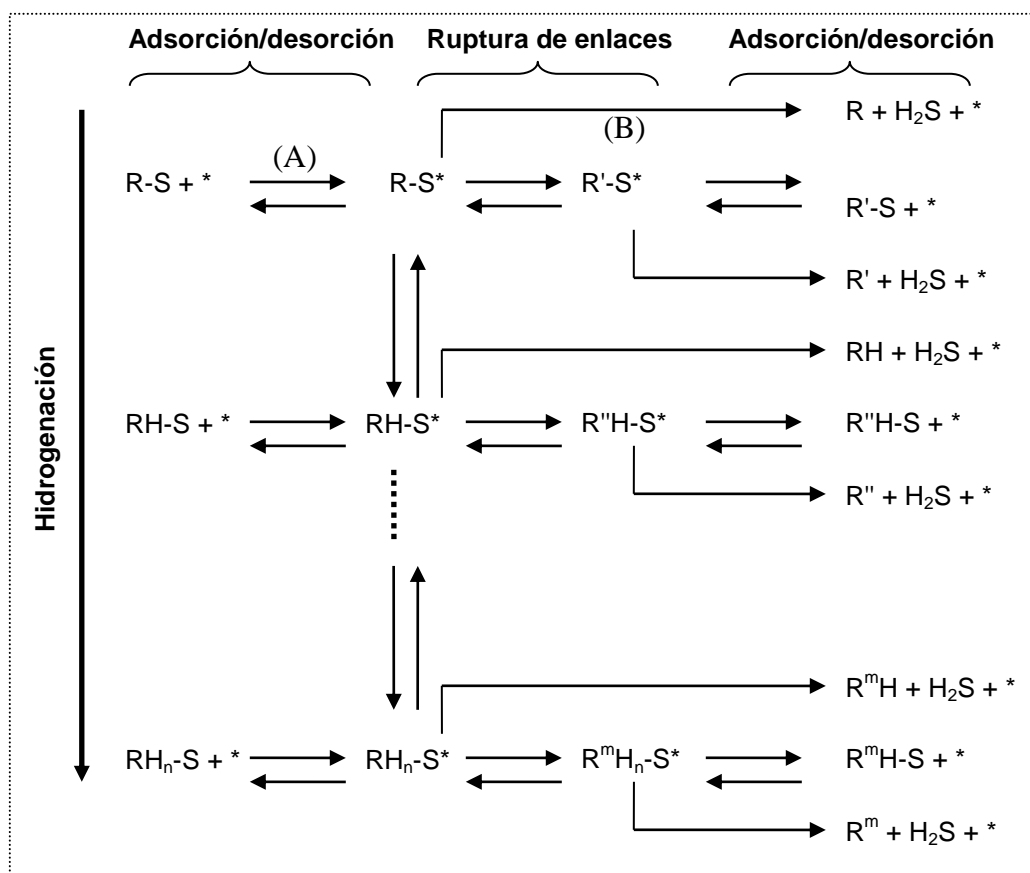


Figura N° D. 1 Mecanismo propuesto de conversión de especies azufradas.

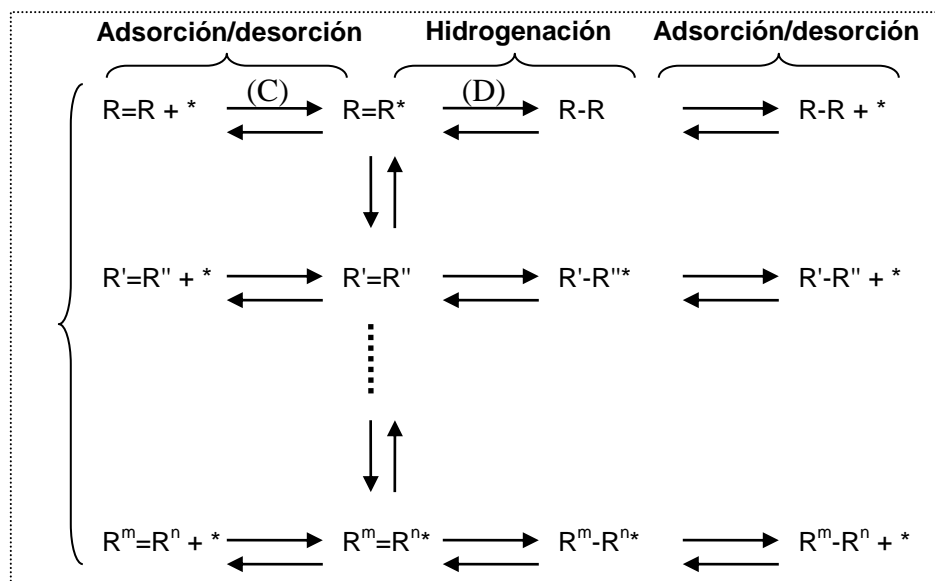


Figura N° D. 2 Mecanismo propuesto de conversión de especies insaturadas.

Para el mecanismo 1 propuesto, el balance de sitios activos se muestra en la ecuación D.1:

$$1 = \theta^* + \theta_{\text{especie}} + \theta_{\text{H}\cdot} + \sum_{i=1}^n \theta_{\text{Interm}_i} \quad (\text{D.1})$$

Donde:

θ^* : fracción de la superficie cubierta de sitios activos vacantes.

$\theta_{\text{H}\cdot}$: fracción de la superficie cubierta del hidrógeno atómico.

θ_{especie} : fracción de la superficie cubierta de la especie reaccionante.

θ_{Interm_i} : fracción de la superficie cubierta de cada compuesto intermediario, según sea la vía de reacción.

Por otro lado, se tienen la relación de equilibrio para la reacción A o en su defecto para la reacción C, en la ecuación D.2, y la relación de equilibrio para las demás reacciones se denota de manera genérica, en la ecuación S.3.

$$\theta_{\text{especie}} = K_a \times [\text{especie}]_L \times \theta^* \quad (\text{D.2})$$

$$\theta_{\text{Interm}_i} = K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L \times \theta^* \quad (\text{D.3})$$

Donde:

K_a : constante de equilibrio de adsorción de la especie reaccionante.

K_{b_i} : constante de equilibrio de adsorción del intermediario "i".

$[\text{Especie}]_L$: concentración de la especie reaccionante en el líquido.

$[\text{Interm}_i]_L$: concentración del intermediario "i" en el líquido.

Así, el balance de sitios activos puede ser reescrito según se muestra en la ecuación D.4.

$$1 = \theta^* + K_a \times [\text{Especie}]_L \times \theta^* + \theta_{\text{H}\cdot} + \sum_{i=1}^n K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L \times \theta^* \quad (\text{D.4})$$

Consecuentemente, de la ecuación D.4 se puede despejar el número de sitios vacantes, resultando la ecuación D.5.

$$\theta^* = \frac{1 - \theta_{\text{H}\cdot}}{1 + K_a \times [\text{especie}]_L + \sum_{i=1}^n K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L} \quad (\text{D.5})$$

Por otro lado, la velocidad del paso controlante se calcula a partir de las concentraciones superficiales de las especies involucradas, por medio de la ecuación D.6.

$$-r = k_r \times [X^*] \times [H^*] \quad (\text{D.6})$$

Donde:

k_r : constante de velocidad específica.

[X*]: concentración superficial del compuesto que involucre el paso lento de la reacción.

[H*]: concentración superficial del hidrógeno atómico.

Luego, sustituyendo la fracción de la superficie cubierta de los sitios activos vacantes por la ecuación D.5, y reemplazando en la ecuación D.6 las concentraciones superficiales por la fracción de la superficie cubierta de la ecuación D.2 (si la reacción B o en su defecto la reacción D que involucran la especie reaccionante, es el paso controlante (Ver Figuras N° D.1 y D.2)), o la ecuación D.3 (si cualquier otra reacción subsiguiente es el paso controlante), se obtiene la ecuación D.7 o D.8 respectivamente, que modela el consumo de la especie reaccionante.

$$-r = k_r \times \frac{K_a \times [\text{especie}]_L \times (1 - \theta_{H^*}) \times \theta_{H^*}}{1 + K_a \times [\text{especie}]_L + \sum_{i=1}^n K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L} \quad (\text{D.7})$$

$$-r = k_r \times \frac{K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L \times (1 - \theta_{H^*}) \times \theta_{H^*}}{1 + K_a \times [\text{especie}]_L + \sum_{i=1}^n K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L} \quad (\text{D.8})$$

Donde:

-r: velocidad de desaparición de la especie reaccionante.

➤ Mecanismo 2:

Para el Mecanismo 2 propuesto, además de las premisas 2), 5) y 6) correspondientes al Mecanismo 1, presenta las siguientes:

- 1) La especie reaccionante se adsorbe sobre sitios metálicos de diferente naturaleza a los sitios en los cuales ya se encuentra el H[•] adsorbido.
- 2) Los pasos de reacción que implican adición/remoción de hidrógeno, así como ruptura/formación de enlaces, se encuentran en equilibrio.
- 3) No hay balance de sitios de H[•]. Ya que estos no compiten por los sitios activos sobre los que se adsorbe la especie reaccionante. Se asume que éstos son repuestos por difusión de H[•] a través de la membrana.

Para el mecanismo 2 propuesto, el esquema de reacciones tanto para las especies azufradas como para las olefinas, es equivalente a los mostrados en las Figuras N° D.1 y D.2, respectivamente. Sin embargo, se modifica el balance de sitios como se muestra en la ecuación D.9:

$$1 = \theta^* + \theta_{\text{Tiofeno}} + \sum_{i=1}^n \theta_{\text{Interm}_i} \quad (\text{D.9})$$

Por otro lado, se tienen la relación de equilibrio para la reacción A o en su defecto para la reacción C, en la ecuación D.2, y la relación de equilibrio para las demás reacciones se denota de manera genérica, en la ecuación D.3.

Así, el balance de sitios activos puede ser reescrito según se muestra en la ecuación D.10.

$$1 = \theta^* + K_a \times [\text{especie}]_L \times \theta^* + \sum_{i=1}^n K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L \times \theta^* \quad (\text{D.10})$$

Consecuentemente, de la ecuación b.10 se puede despejar el número de sitios vacantes, resultando la ecuación b.11.

$$\theta^* = \frac{1}{1 + K_a \times [\text{especie}]_L + \sum_{i=1}^n K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L} \quad (\text{D.11})$$

Por otro lado, la velocidad del paso controlante se calcula a partir de las concentraciones superficiales de las especies involucradas, por medio de la ecuación D.6.

Luego, sustituyendo la fracción de la superficie cubierta de los sitios activos vacantes por la ecuación D.11, y reemplazando en la ecuación D.6 las concentraciones superficiales por la fracción de la superficie cubierta de la ecuación D.2 (si la reacción B o en su defecto la reacción D que involucran la especie reaccionante, es el paso controlante), o la ecuación D.3 (si cualquier otra reacción subsiguiente es el paso controlante), se obtiene la ecuación D.12 o D.13 respectivamente, que modela el consumo de la especie reaccionante.

$$-r = K_r \times \frac{K_a \times [\text{especie}]_L \times [H^*]}{1 + K_a \times [\text{especie}]_L + \sum_{i=1}^n K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L} \quad (\text{D.12})$$

$$-r = K_r \times \frac{K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L \times [H^*]}{1 + K_a \times [\text{especie}]_L + \sum_{i=1}^n K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L} \quad (\text{D.13})$$

Como la especie reaccionante se adsorbe reversiblemente sobre el H^\bullet , o bien sobre sitios metálicos de diferente naturaleza a los sitios en los cuales ya se encuentra el H^\bullet adsorbido, la misma no compite por los sitios activos que ocupa el H^\bullet , es decir, éste no ocupa una fracción de los sitios disponibles para la especie reactante, entonces no se debe definir θ_{H^\bullet} , en su lugar se coloca directamente la concentración de hidrógeno atómico en la superficie ($[H^*]$), como puede observarse en las ecuaciones D.12 y D.13.

➤ Mecanismo 3:

Para el Mecanismo 3 propuesto, además de las premisas 2), 5) y 6) correspondientes al Mecanismo 1, y 2) y 3) correspondientes al Mecanismo 2, se presenta la siguiente:

- 1) La especie reaccionante se adsorbe reversiblemente sobre el H^\bullet , o bien sobre sitios metálicos de diferente naturaleza a los sitios en los cuales ya se encuentra el H^\bullet adsorbido.

Para el mecanismo 3 propuesto, el esquema de reacciones tanto para las especies azufradas como para las olefinas, es equivalente a los mostrados en las Figuras N° D.1 y D.2, respectivamente. Sin embargo, se tienen la relación de equilibrio para la reacción A o en su defecto para la reacción B, en la ecuación D.14, y la relación de equilibrio para las demás reacciones se denota de manera genérica, en la ecuación D.15.

$$\theta_{\text{especie}} = K_a \times [\text{especie}]_L \times [H^*] \quad (\text{D.14})$$

$$\theta_{\text{Interm}_i} = K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L \times [H^*] \quad (\text{D.15})$$

Así, el balance de sitios activos puede ser reescrito según se muestra en la ecuación D.16.

$$1 = [H^*] + K_a \times [\text{especie}]_L \times [H^*] + \sum_{i=1}^n K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L \times [H^*] \quad (\text{D.16})$$

Consecuentemente, de la ecuación D.16 se puede despejar el número de sitios vacantes, resultando la ecuación D.17.

$$[H^*] = \frac{1}{1 + K_a \times [\text{especie}]_L + \sum_{i=1}^n K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L} \quad (\text{D.17})$$

Por otro lado, la velocidad del paso controlante se calcula de igual manera a partir de las concentraciones superficiales de las especies involucradas, por medio de la ecuación D.6.

Luego, sustituyendo la fracción de la superficie cubierta de los sitios activos vacantes por la ecuación D.16, y reemplazando en la ecuación D.6 las concentraciones superficiales por la fracción de la superficie cubierta de la ecuación D.14 (si la reacción B o en su defecto la reacción D que involucran la especie reaccionante, es el paso controlante), o la ecuación D.15 (si cualquier otra reacción subsiguiente es el paso controlante), se obtiene la ecuación D.18 o D.19 respectivamente, que modela el consumo de la especie reaccionante.

$$-r = K_r \times \frac{K_a \times [\text{especie}]_L}{1 + K_a \times [\text{especie}]_L + \sum_{i=1}^n K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L} \quad (\text{D.18})$$

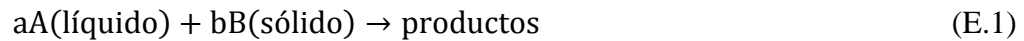
$$-r = K_r \times \frac{K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L}{1 + K_a \times [\text{especie}]_L + \sum_{i=1}^n K_{b_i} \times [\text{Interm}_i]_L} \quad (\text{D.19})$$

Apéndice E.

Modelo de difusión con reacción química.

El paso controlante de una reacción puede ser de naturaleza química o física, y esto se presenta tanto en las reacciones complejas homogéneas, como en las reacciones heterogéneas. Se ha demostrado que para el caso de las reacciones heterogéneas, éstas exhiben un comportamiento más complejo que las reacciones homogéneas por la interacción entre los procesos físicos y químicos. La situación es mucho más complicada con reacciones catalíticas líquido-sólido. En consecuencia, más complicado es la identificación del paso controlante respecto a las reacciones homogéneas.

Considerando una ecuación simple del tipo líquido-sólido como el caso de estudio:



La reacción es de primer orden respecto al fluido A (sea el compuesto azufrado u olefínico), y no se forma residuos sobre la superficie de sólido. Así, la ecuación de velocidad de reacción de A ($-r_A$) por superficie de B es:

$$-r_A = K_c \times C_{AS} \quad (\text{E.2})$$

Y la ecuación de velocidad de transferencia de A ($-r_d$) desde el líquido hasta la superficie de B, es:

$$-r_d = K_d \times (C_{Am} - C_{AS}) \quad (\text{E.3})$$

Donde C_{AS} y C_{Am} son las concentraciones de A en la interface y en el seno del líquido respectivamente; K_c es la constante de velocidad de reacción por unidad de área, y K_d es el coeficiente de transferencia de masa. Bajo condiciones de estado estacionario, o asumiendo que lo que difunde desde el seno del líquido a la superficie del sólido reacciona inmediatamente, despreciando la acumulación sobre B, $-r_A = -r_d$, desde donde:

$$C_{AS} = \frac{K_d}{K_d + K_c} \times C_{Am} \quad (\text{E.4})$$

Ésta expresión en cualquiera de las dos ecuaciones anteriores, resulta que la velocidad global de reacción viene expresada de la siguiente forma:

$$-r_A = -r_d = -\bar{r} = \frac{K_c \times K_d}{K_d + K_c} \times C_{Am} \quad (\text{E.5})$$

La ecuación E.5 indica que la velocidad observada es función tanto de la constante de velocidad de reacción, como del coeficiente de transferencia de masa.

Ahora bien, suponiendo que la velocidad de transferencia de masa a la superficie limita la velocidad global de reacción; la cinética de la etapa química en la superficie catalítica no es importante. En estas circunstancias, la constante de velocidad de reacción es mucho mayor que el coeficiente de transferencia de masa ($K_C \gg K_d$), por lo que la ecuación E.5 puede ser representada por:

$$-\bar{r} = K_d \times C_{Am} \quad (E.6)$$

Por otro lado, se presenta la ecuación E.7, cuando la resistencia a la transferencia de masa es despreciable con respecto a la de la etapa química, esto es, cuando la cinética de la reacción superficial controla la velocidad. Así, $K_d \gg K_C$.

$$-\bar{r} = K_C \times C_{Am} \quad (E.7)$$

Es decir, el consumo del tiofeno se modela según una expresión de orden uno respecto a la concentración de la especie reaccionante (Perry, 1973 y Smith, 1980).

Las características de transferencia de masa de electrodos con superficies planas y corrugadas en celdas electroquímicas, descritas por Tzanetakis, 2004, se utilizaron en este trabajo para establecer las correlaciones empíricas de transporte de masa desde el seno del fluido hasta la superficie de la membrana de paladio en la celda de reacción química, y así definir el coeficiente de transferencia de masa (K_d). En estos términos, los números adimensionales Sherwood (Sh), Reynolds (Re) y Schmidt (Sc) se definieron como sigue:

$$Sh = k_d \frac{d_e}{D} \quad (E.8)$$

$$Re = \frac{\rho u_{av} d_e}{\mu} \quad (E.9)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad (E.10)$$

Donde:

D: difusividad (m^2/s).

ρ : densidad del fluido (Kg/m^3).

μ : viscosidad del fluido (solución) ($kg/m \cdot s$).

u_{av} : promedio de la velocidad del fluido (m/s).

d_e : diámetro equivalente del espacio del fluido entre la superficie (membrana de Pd) y la pared de la celda (pared del compartimiento de reacción química) (m).

La velocidad del fluido y el diámetro equivalente fueron calculados usando las ecuaciones E.11 y E.12 respectivamente.

$$u_{av} = \frac{Q}{W \cdot S} \quad (E.11)$$

$$d_e = \frac{2(W \cdot S)}{W+S} \quad (\text{E.12})$$

Donde:

Q: flujo volumétrico de alimentación (m^3/s).

S: separación entre la superficie (membrana de Pd) y la pared de la celda (pared del compartimiento de reacción química) (m).

W: ancho del electrodo (m).

La correlación empírica entre los números adimensionales Sh, Re y Sc, fue de la forma:

$$\text{Sh} = a \text{Re}^b \text{Sc}^{1/3} \quad (\text{E.13})$$

Donde a es una constante, y b es una potencia cuyo valor ≥ 0 .

Ahora bien, si se quiere involucrar el efecto de una variación en la separación entre la superficie (membrana de Pd) y la pared de la celda (pared del compartimiento de reacción química), a fin de un posterior escalamiento de la unidad de hidrotreatmento de nafta vía permeación de hidrógeno atómico generado electroquímicamente; la correlación empírica anterior viene dada por:

$$\text{Sh} = a \text{Re}^b \text{Sc}^{1/3} \left(\frac{d_e}{S} \right)^c \quad (\text{E.14})$$

Donde c es una potencia cuyo valor ≥ 0 .

Sustituyendo las ecuaciones E.8, E.9 y E.10 en la ecuación E.13, y en donde se requiera sustituir las ecuaciones E.11 y E.12. Introduciendo todos los valores constantes en a , y reordenando de manera metódica, el coeficiente de transferencia de masa viene dado por la siguiente expresión:

$$k_d = a' Q^b \quad (\text{E.15})$$

Donde a' es igual a una constante, y a su vez es igual a:

$$a' = a \left(\frac{\rho}{\mu} \left(\frac{1}{W \cdot S} \right) \left(\frac{2(W \cdot S)}{W+S} \right) \right)^b \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{1/3} \left(\frac{D(W+S)}{2(W \cdot S)} \right) \quad (\text{E.16})$$

De manera análoga a las operaciones matemáticas efectuadas en la ecuación E.13, el coeficiente de transferencia de masa para la ecuación E.14, viene dado por la siguiente expresión:

$$K_d = a' Q^b \left[\frac{1}{S} \left(\frac{2(W \cdot S)}{W+S} \right) \right]^c \quad (\text{E.17})$$

Para la predicción de la difusividad se empleó la correlación de Wilke y Chang (E.18). (Geankoplis, 1998).

$$D = D_{AB} = 1,173 \times 10^{-6} \frac{(\varphi \cdot M_B)^{1/2} \cdot T}{\mu V_A^{0,6}} \quad (\text{E.18})$$

Donde:

D_{AB} : difusividad de A en una solución diluida en el disolvente B (m^2/s).

M_B : peso molecular del disolvente (Kg/Kgmol).

T: temperatura (K).

V_A = volumen molar del soluto A, a su temperatura normal de ebullición (m^3/Kgmol). Puede ser el verdadero, o si es necesario, puede calcularse a partir de los datos de la Tabla N° E.1.

φ : factor de asociación para el disolvente.

1,9 para metanol como disolvente.

1,5 para etanol como disolvente.

1,0 para disolventes sin asociación como por ejemplo benceno, éter etílico y heptano.

Esta ecuación puede usarse para la mayoría de los propósitos generales cuando el soluto (A) o especie reaccionante como es el caso de este trabajo, está diluida con respecto al disolvente (B). Además, conduce sólo a buenos resultados para soluciones diluidas de solutos no disociados (que no formen iones en la solución), en cuyo caso la desviación media es de aproximadamente del 25% para soluciones no acuosas. Por otro lado, cuando los valores de V_A son superiores a $0,5 \text{ m}^3/\text{Kgmol}$, se debe aplicar la ecuación de Stokes-Einstein:

$$D_{AB} = \frac{9,96 \times 10^{-6} T}{\mu V_A^{1/3}} \quad (\text{E.19})$$

Tabla N° E. 1. Volúmenes atómicos y molares en el punto normal de ebullición (Geankoplis, 1998).

| Material | Volumen atómico (m ³ /Kgmol)·10 ³ | Material | Volumen atómico (m ³ /kgmol)·10 ³ |
|---|--|-------------------------------|---|
| ✓ C | 14.8 | ✓ Anillo de 3 miembros | -6 |
| ✓ H | 3.7 | ✓ como en el oxido de etileno | |
| ✓ O (excepto en los siguientes casos) | 7.4 | ✓ Anillo de 4 miembros | -8.5 |
| • Con enlace doble como en los carbonilos | 7.4 | ✓ Anillo de 5 miembros | -11.5 |
| • Enlazado a otros dos elementos | | ✓ Anillo de 6 miembros | -15 |
| – En aldehídos, cetonas | 7.4 | ✓ Anillo naftalénico | -30,0 |
| – En ésteres metílicos | 9.1 | ✓ Anillo antracénico | -47.5 |
| – En éteres metílicos | 9.9 | | |
| – En éteres etílicos | 9.9 | | |
| – En esterés etílicos | 9.9 | | |
| – En ésteres superiores | 11,0 | | Volumen molecular (m ³ /kgmol)·10 ³ |
| – En éteres superiores | 11,0 | ✓ Aire | 29.9 |
| – En ácidos (-OH) | 12.0 | ✓ O ₂ | 25.6 |
| ✓ Enlazado a S, P, N | 8.3 | ✓ N ₂ | 31.2 |
| ✓ N | | ✓ Br ₂ | 53.2 |
| • Con enlace doble | 15.6 | ✓ Cl ₂ | 48.4 |
| • En aminas primarias | 10.5 | ✓ CO | 30.7 |
| • En aminas secundarias | 12.0 | ✓ CO ₂ | 34.0 |
| ✓ Br | 27.0 | ✓ H ₂ | 14.3 |
| ✓ Cl en RCHCIR | 24.6 | ✓ H ₂ O | 18.8 |
| ✓ Cl en RCl (termina1) | 21.6 | ✓ H ₂ S | 32.9 |
| ✓ F | 8.7 | ✓ NH ₃ | 25.8 |
| ✓ I | 37.0 | ✓ NO | 23.6 |
| ✓ S | 25.6 | ✓ N ₂ O | 36.4 |
| ✓ P | 27,0 | ✓ SO ₂ | 44.8 |

Apéndice F.

Aplicación de primera ley de Faraday sobre la electrólisis del agua

La relación de la densidad de corriente y la aplicación de la misma sobre la cantidad de H^\bullet generado, se explica a continuación mediante la aplicación de la primera ley de Faraday.

La primera ley de Faraday expresa que:

“La masa de sustancia que reacciona en un electrodo al pasar una corriente eléctrica por él, es proporcional a la cantidad de electricidad que lo atraviesa”.

La generación del H^\bullet ocurre galvanostáticamente por medio de la electrólisis del agua en medio alcalino en el compartimiento electroquímico, según la siguiente expresión:



en consecuencia, la intensidad de corriente eléctrica que atraviesa el electrodo, es constante y circula durante un tiempo t , por lo que la primera ley de Faraday se expresa como sigue:

$$Q = I \cdot t \quad (F.2)$$

Donde:

Q: carga eléctrica que circula por una celda electroquímica (C).

I: intensidad de corriente que atraviesa el electrodo (mA).

t: tiempo durante el cual circula la carga por el compartimiento electroquímico (s).

Ahora bien, para una intensidad de corriente de -25 mA (equivalente a -1,92 mA/cm², en vista de que el área del electrodo es de 12,96 cm²), y un tiempo de aplicación de corriente de 1 hora (3600s), se tiene que la carga eléctrica que circula por el compartimiento electroquímico es de 90000 C.

En vista de, que la carga necesaria para transformar en un proceso electrolítico cualquier mol de equivalente de cualquier sustancia es de 96500 C/equiv-gramo (constante de Faraday) (Castillo, 1996), 90000 C equivalen 0,933 moles de electrones generados según la expresión F.1, que representan 0,933 moles de H^\bullet generado.

Finalmente, tomando en cuenta que la eficiencia de permeación expresa indirectamente cuanto H^\bullet del generado en el compartimiento electroquímico llega como H^\bullet al compartimiento químico, y la misma es de 0,96 para una densidad de corriente de -1,92 mA/cm² (D'Elia y colaboradores, 2008), entonces la cantidad de H^\bullet disponible para reaccionar es de 0,90 moles.

Apéndice G.

Repetibilidad de varios de los experimentos estudiados en el presente Trabajo Especial de Grado.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de varias matrices de experimentos ejecutadas en el presente Trabajo Especial de Grado, con sus respectivas repeticiones y errores analíticos asociados.

Tabla N° G. 1. Resultados con sus respectivas repeticiones, para la matriz de experimentos para la jerarquización de las variables operacionales según su impacto sobre la remoción de azufre.

| N° Exp. | Flujo de recirculación (ml/min) | Tiempo de aplicación de corriente (hr) | Densidad de Corriente (mA/cm ²) | Concentración de azufre en la carga (ppm) | | Concentración de azufre en el producto (ppm) | |
|---------|---------------------------------|--|---|---|------------|--|------------|
| | | | | Experimento | Repetición | Experimento | Repetición |
| 1 | 16 | 1 | -0,63 | 207 ± 19,0 | ----- | 205 ± 18,9 | ----- |
| 2 | 160 | 1 | -1,92 | 207 ± 19,0 | 207 ± 19,0 | 164 ± 15,7 | 162 ± 15,5 |
| 3 | 16 | 1 | -1,92 | 575 ± 45,0 | 575 ± 45,0 | 501 ± 40,0 | 515 ± 41,0 |
| 4 | 160 | 1 | -0,63 | 575 ± 45,0 | 564 ± 44,0 | 480 ± 38,6 | 474 ± 38,0 |
| 5 | 16 | 3 | -1,92 | 207 ± 19,0 | 207 ± 19,0 | 177 ± 16,7 | 187 ± 17,5 |
| 6 | 160 | 3 | -0,63 | 207 ± 19,0 | 239 ± 21,5 | 186 ± 17,4 | 215 ± 19,7 |
| 7 | 16 | 3 | -0,63 | 575 ± 45,0 | 575 ± 45,0 | 464 ± 37,5 | 465 ± 37,6 |
| 8 | 160 | 3 | -1,92 | 575 ± 45,0 | 598 ± 46,4 | 425 ± 34,9 | 425 ± 34,9 |

Tabla N° G. 2. Resultados con sus respectivas repeticiones, para la matriz de experimentos para la jerarquización de las variables operacionales según su impacto sobre la conversión de especies insaturadas.

| N° Exp. | Flujo de recirculación (ml/min) | Tiempo de aplicación de corriente (hr) | Densidad de Corriente (mA/cm ²) | Concentración de olefinas en la carga (% p/p) | | Concentración de olefinas en el producto (% p/p) | |
|---------|---------------------------------|--|---|---|------------|--|------------|
| | | | | Experimento | Repetición | Experimento | Repetición |
| 1 | 16 | 1 | -0,63 | 2,66 | 0,90 | 2,60 | 0,88 |
| 2 | 160 | 1 | -1,92 | 2,66 | 0,90 | 2,63 | 0,89 |
| 3 | 16 | 1 | -1,92 | 6,98 | 8,16 | 7,19 | 8,15 |
| 4 | 160 | 1 | -0,63 | 6,98 | 8,16 | 6,95 | 8,12 |
| 5 | 16 | 3 | -1,92 | 2,66 | 0,90 | 2,60 | 0,87 |
| 6 | 160 | 3 | -0,63 | 2,66 | 0,90 | 2,61 | 0,88 |
| 7 | 16 | 3 | -0,63 | 6,98 | 8,16 | 7,19 | 8,14 |
| 8 | 160 | 3 | -1,92 | 6,98 | 8,16 | 6,85 | 8,00 |

Tabla N° G.3. Resultados con sus respectivas repeticiones, para la matriz de experimentos para la determinación de posibles interacciones entre las reacciones de hidrogenación e hidrodesulfuración.

| N° Exp. | Flujo de recirculación (ml/min) | Tiempo de aplicación de corriente (hr) | Densidad de Corriente (mA/cm ²) | Concentración de azufre en la carga (ppm) | Concentración de olefinas en la carga (% p/p) | Concentración de azufre en el producto (ppm) | | Concentración de olefinas en el producto (% p/p) | |
|---------|---------------------------------|--|---|---|---|--|------------|--|------------|
| | | | | Experimento | Experimento | Experimento | Repetición | Experimento | Repetición |
| 1' | 16 | 1 | -1,92 | 560 ± 44 | 1,37 | 503 ± 40 | 508 ± 40 | 1,36 | 1,00 |
| 2' | 160 | 1 | -1,92 | 560 ± 44 | 4,85 | 490 ± 39 | 471 ± 38 | 4,41 | 4,63 |

Tabla N° G.4. Resultados con sus respectivas repeticiones, para la matriz de experimentos para la evaluación de una carga real de nafta a reformación.

| N° Exp. | Flujo de recirculación (ml/min) | Tiempo de aplicación de corriente (hr) | Densidad de Corriente (mA/cm ²) | Concentración de azufre en la carga (ppm) | Concentración de azufre en el producto (ppm) | |
|---------|---------------------------------|--|---|---|--|------------|
| | | | | Experimento | Experimento | Repetición |
| 1* | 16 | 1 | -1,92 | 155 ± 15 | 165 ± 16 | 162 ± 16 |
| 2* | 160 | 1 | -1,92 | 155 ± 15 | 170 ± 16 | 162 ± 16 |

Apéndice H.

Cromatogramas de una carga y de su producto de reacción, empleando tiofeno como molécula modelo, y nafta hidrotratada como solvente.

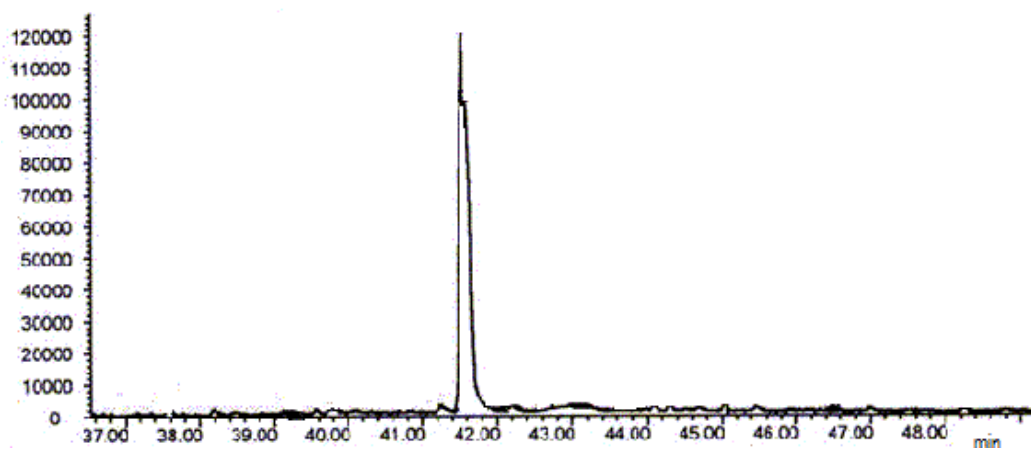


Figura N° H.1. Cromatograma de una alimentación de tiofeno en nafta hidrotratada.

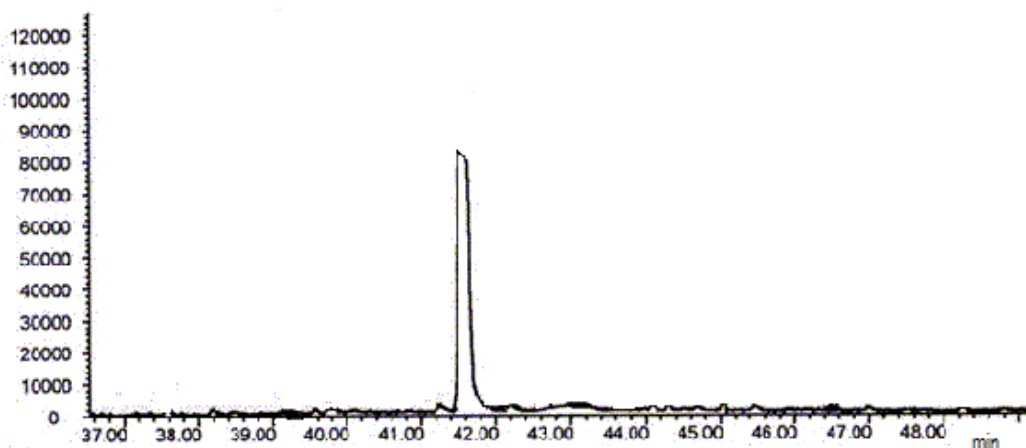


Figura N° H.2. Cromatograma de un producto de reacción para la alimentación de tiofeno en nafta hidrotratada de la Figura H.1.

Apéndice I.

Discriminación de modelos cinéticos.

A continuación se presenta el grado de dispersión entre los valores calculados y los valores experimentales de las concentraciones finales para varios ajustes de los posibles modelos cinéticos.

Tabla N° I.1. Comparación entre las concentraciones finales experimentales y las concentraciones finales calculadas por el modelo de orden cero.

| N° Exp. | Concentración final experimental (ppm) | Concentración final calculada (ppm) | Error porcentual al cuadrado $((r_i)^2)$ |
|--|---|-------------------------------------|--|
| 1 | 205 | 191,3 | 44,7 |
| 2 | 164 | 191,5 | 280,8 |
| 3 | 501 | 559,3 | 135,4 |
| 4 | 441 | 548,5 | 246,9 |
| 5 | 177 | 159,9 | 93,8 |
| 6 | 186 | 160,5 | 188,7 |
| 7 | 464 | 527,9 | 189,4 |
| 8 | 425 | 528,5 | 592,5 |
| <i>Raíz cuadrada del promedio del error porcentual al cuadrado</i> | | | 15,911 |

Tabla N° I.2. Comparación entre las concentraciones finales experimentales y las concentraciones finales calculadas por el modelo de orden "n", con n=1,07.

| N° Exp. | Concentración final experimental (ppm) | Concentración final calculada (ppm) | Error porcentual al cuadrado $((r_i)^2)$ |
|--|---|-------------------------------------|--|
| 1 | 205 | 192,1 | 39,8 |
| 2 | 164 | 192,2 | 296,4 |
| 3 | 501 | 521,4 | 16,5 |
| 4 | 441 | 521,0 | 98,5 |
| 5 | 177 | 165,5 | 41,9 |
| 6 | 186 | 166,0 | 116,0 |
| 7 | 464 | 452,5 | 6,1 |
| 8 | 425 | 453,8 | 45,9 |
| <i>Raíz cuadrada del promedio del error porcentual al cuadrado</i> | | | 9,717 |

Tabla N° I.3. Comparación entre las concentraciones finales experimentales y las concentraciones finales calculadas por el modelo de difusión con reacción química.

| N° Exp. | Concentración final experimental (ppm) | Concentración final calculada (ppm) | Error porcentual al cuadrado $((r_i)^2)$ |
|--|---|-------------------------------------|--|
| 1 | 205 | 194,2 | 27,953 |
| 2 | 164 | 189,3 | 237,672 |
| 3 | 501 | 539,3 | 58,556 |
| 4 | 441 | 515,7 | 77,500 |
| 5 | 177 | 170,8 | 12,261 |
| 6 | 186 | 158,3 | 222,282 |
| 7 | 464 | 474,5 | 5,073 |
| 8 | 425 | 439,6 | 11,860 |
| <i>Raíz cuadrada del promedio del error porcentual al cuadrado</i> | | | 9,660 |

Tabla N° I.4. Comparación entre las concentraciones finales experimentales y las concentraciones finales calculadas por el modelo cuando el paso controlante es la transferencia de masa.

| N° Exp. | Concentración final experimental (ppm) | Concentración final calculada (ppm) | Error porcentual al cuadrado $((r_i)^2)$ |
|--|---|-------------------------------------|--|
| 1 | 205 | 194,2 | 27,978 |
| 2 | 164 | 189,3 | 237,672 |
| 3 | 501 | 539,3 | 58,516 |
| 4 | 441 | 515,7 | 77,500 |
| 5 | 177 | 170,8 | 12,257 |
| 6 | 186 | 158,3 | 222,282 |
| 7 | 464 | 474,5 | 5,076 |
| 8 | 425 | 439,6 | 11,860 |
| <i>Raíz cuadrada del promedio del error porcentual al cuadrado</i> | | | 9,659 |

Tabla N° I.5. Comparación entre las concentraciones finales experimentales y las concentraciones finales calculadas por el modelo cuando el paso controlante es la transferencia de masa.

| N° Exp. | Concentración final experimental (ppm) | Concentración final calculada (ppm) | Error porcentual al cuadrado $((r_i)^2)$ |
|--|---|-------------------------------------|--|
| 1 | 205 | 191,6 | 42,7 |
| 2 | 164 | 191,8 | 286,8 |
| 3 | 501 | 532,2 | 38,9 |
| 4 | 441 | 522,5 | 104,8 |
| 5 | 177 | 164,2 | 52,6 |
| 6 | 186 | 164,6 | 132,3 |
| 7 | 464 | 456,0 | 3,0 |
| 8 | 425 | 457,2 | 57,5 |
| <i>Raíz cuadrada del promedio del error porcentual al cuadrado</i> | | | 10,132 |

Apéndice J.

Modelo Cinético en función del número de Reynolds.

Como fue desarrollado en el Apéndice E, el coeficiente de transferencia de masa en función del flujo de recirculación viene dado por la siguiente expresión:

$$k_d = a'Q^b \quad (J.1)$$

Donde a' es igual a una constante, y a su vez es igual a:

$$a' = a \left(\frac{\rho}{\mu} \left(\frac{1}{W \cdot S} \right) \left(\frac{2(W \cdot S)}{W + S} \right) \right)^b \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{1/3} \left(\frac{D(W + S)}{2(W \cdot S)} \right) \quad (J.2)$$

Ahora bien, si la ecuación J.1 se coloca en función del número de Reynolds, la misma queda expresada según se muestra a continuación:

$$k_d = a' Re^b \quad (J.3)$$

Donde a' queda ahora expresado como a'' según la ecuación J.4, ya que el término elevado a la b desaparece al colocar la expresión J.1 en función del número de Reynolds.

$$a'' = a \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{1/3} \left(\frac{D(W + S)}{2(W \cdot S)} \right) \quad (J.4)$$

Quedando relacionados a' y a'' , como sigue:

$$a'' = \frac{a'}{\left(\frac{\rho}{\mu} \left(\frac{1}{W \cdot S} \right) \left(\frac{2(W \cdot S)}{W + S} \right) \right)^b} \quad (J.5)$$

En vista de que el modelo cinético que ajustó mejor los datos generados a escala de laboratorio, quedó de la siguiente manera:

$$-\bar{r} = (0,032 \cdot Q^{0,17}) \times C_{Am} \quad (J.6)$$

Es decir, $a' = 0,032$ y $b = 0,17$, y por otro lado teniendo que:

ρ : densidad del fluido, 0,74826 Kg/m³.

μ : viscosidad del fluido (solución) 0,00084 kg/m·s.

S: separación entre la superficie (membrana de Pd) y la pared de la celda (pared del compartimiento de reacción química) 0,00305 m.

W: ancho del electrodo 0,03052 m.

Entonces sustituyendo en la expresión J.5 los valores anteriores, se tiene que $a''=0,0051$, quedando entonces el modelo cinético expresado de la siguiente manera:

$$-\bar{r} = (0,0051 \cdot Re^{0,17}) \times C_{Am} \quad (J.7)$$

Apéndice K.

Análisis de compuestos azufrados por cromatografía de gases y quimiluminiscencia, para la carga real de nafta a reformación.

Tabla N° K.1. Compuestos azufrados presentes en la carga real de nafta a reformación.

| T.R (min) | COMPUESTO | ppm S | T.R (min) | COMPUESTO | ppm S |
|-----------|-------------------|-------|-----------|-------------------------|-------|
| 4,65 | Tiofeno | 0,45 | 0,000 | | 1,39 |
| 7,205 | Dimetildisulfuro | 0,65 | 0,000 | | 0,63 |
| 7,949 | 2-Metiltiofeno | 2,62 | 0,000 | | 0,7 |
| 8,189 | 3-Metiltiofeno | 1,65 | 14.658 | C3-Tiofeno (7) | 4,7 |
| 8,972 | Tetrahidrotiofeno | 0,49 | 14.786 | n-Heptilmercaptano | 0,95 |
| 10,235 | C2-Tiofeno (1) | 1,93 | 0,000 | | 0,87 |
| 10,727 | C2-Tiofeno (2) | 1,29 | 0,000 | | 0,36 |
| 0,000 | | 0,86 | 0,000 | | 0,76 |
| 10,89 | C2-Tiofeno (3) | 1,72 | 0,000 | | 0,35 |
| 0,000 | | 0,48 | 0,000 | | 0,41 |
| 11,107 | C2-Tiofeno (4) | 4,24 | 0,000 | | 0,22 |
| 0,000 | | 1,76 | 0,000 | | 0,39 |
| 0,000 | | 1,44 | 0,000 | | 0,4 |
| 11,475 | C2-Tiofeno (5) | 4,77 | 15.752 | | 0,44 |
| 0,000 | | 1,05 | 15.815 | | 0,81 |
| 11,87 | C2-Tiofeno (6) | 2,77 | 15.896 | | 0,44 |
| 0,000 | | 1,43 | 16.101 | C4-Tiofeno (4) | 0,28 |
| 0,0000 | | 2,95 | 0,000 | | 0,98 |
| 12,17 | n-Hexilmercaptano | 0,68 | 0,000 | | 0,85 |
| 12,38 | Dietildisulfuro | 0,73 | 16.550 | Dibutildisulfuro | 0,38 |
| 0,000 | | 1,62 | 0,000 | | 0,22 |
| 0,000 | | 3,23 | 16.739 | C4-Tiofeno (5) | 0,52 |
| 0,000 | | 1,88 | 16.980 | C4-Tiofeno (6) | 0,22 |
| 0,000 | | 0,98 | 17.149 | C4-Tiofeno (7) | 0,48 |
| 0,000 | | 0,52 | 0,000 | | 0,11 |
| 13,245 | C3-Tiofeno (1) | 1,35 | 0,000 | | 0,1 |
| 13,334 | C3-Tiofeno (2) | 1,62 | 0,000 | | 0,14 |
| 0,000 | | 2,15 | 0,000 | | 0,27 |
| 13,551 | C3-Tiofeno (3) | 4,03 | 0,000 | | 0,47 |
| 13,659 | C3-Tiofeno (4) | 2,99 | 0,000 | | 0,35 |
| 13.890 | C3-Tiofeno (5) | 4,81 | 18.800 | Benzotiofeno | 0,15 |
| 0,000 | | 1,56 | 20.804 | 7-Metilbenzotiofeno (1) | 0,35 |
| 0,000 | | 0,23 | 21.111 | 5-Metilbenzotiofeno (3) | 0,53 |
| 14.300 | C3-Tiofeno (6) | 3,87 | 0,000 | | 0,12 |

Tabla N° K.1 (Continuación). Compuestos azufrados presentes en la carga real de nafta a reformación.

| T,R (min) | COMPUESTO | ppm S |
|------------------|-----------------------------|--------------|
| 22.860 | C2-Benzotiofeno (1) | 0,14 |
| 23.000 | C2-Benzotiofeno (2) | 0,19 |
| 23.148 | 2,4-Dimetilbenzotiofeno (3) | 0,11 |
| 23.199 | 2,5-Dimetilbenzotiofeno (4) | 0,14 |
| 23.325 | 2,6-Dimetilbenzotiofeno (5) | 0,11 |
| 23.490 | 3,5-Dimetilbenzotiofeno (6) | 0,33 |
| 23.610 | C2-Benzotiofeno (7) | 0,16 |
| 0,000 | | 0,12 |
| 0,000 | | 0,12 |
| 24.702 | Azufre Elemental (1) | 0,16 |
| 24.913 | 2,5,7-Trimetilbenzotiofeno | 0,47 |
| 0,000 | | 0,3 |
| 33.255 | Azufre Elemental (S8) | 0,71 |
| 0,000 | | 0,83 |
| | TOTAL | 88,99 |

NOTA: Los espacios vacíos entre compuestos corresponden a los compuestos no identificados.