

UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Actividad y selectividad de Zeolitas USY modificadas y su relación con la mesoporosidad en el proceso de hidrorrompimiento catalítico**

**Jorge Luis Escobar Caicedo**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de ingeniería, Departamento de ingeniería química y ambiental  
Bogotá, Colombia  
2019



# **Actividad y selectividad de Zeolitas USY modificadas y su relación con la mesoporosidad en el proceso de hidrorrompimiento catalítico**

**Jorge Luis Escobar Caicedo**

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ingeniería Química**

Director (a):

Ph.D., Químico Carlos Alexander Trujillo

Línea de Investigación:

Ingeniería de procesos y catálisis

Grupo de Investigación:

Laboratorio de Catálisis Heterogénea

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de ingeniería, Departamento de ingeniería química y ambiental

Bogotá, Colombia

2019



*Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad de penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber.*

*Albert Einstein*



## **Agradecimientos**

Primero que todo, quiero agradecer y dedicar este logro a mis padres, quienes más allá de brindarme un apoyo económico en el proceso de formación, me han brindado su confianza, su compañía y su paciencia. Por ellos y para ellos.

Además, agradezco a mi familia y amigos, quienes me acompañaron en este proceso con consejos, con asesorías, con tiempo, y brindándome la motivación y el empuje para continuar.

Declaro mi gran aprecio y agradecimiento a mi alma máter, la Universidad Nacional de Colombia, institución en la que me hice profesional, y la cual me permitió conocer personas y vivir momentos que me instruyeron en la academia y en la vida. Agradezco a los integrantes del grupo de investigación que participaron en el proceso, en especial a Mateo Martínez, compañero de mil batallas, a Cheiry Pérez, mi mano derecha en la experimentación y a mi director, Carlos Alexander Trujillo, cuya experiencia y asesoría fueron claves para llevar a buen término esta investigación. También, agradezco a Ecopetrol, quien financió gran parte de los materiales y equipos del proyecto.

Finalmente, le agradezco a Dios por dotarme de las capacidades físicas y mentales y por brindarme las oportunidades necesarias para consumir este gran logro académico, profesional y de vida.





## Resumen

En este trabajo se describe el diseño, construcción y funcionamiento de un reactor continuo, en el cual se desarrollaron reacciones de hidrorrompimiento catalítico a fin de evaluar la actividad de diferentes zeolitas USY. Los productos obtenidos de la reacción fueron analizados por termogravimetría y destilación simple.

En el primer capítulo de este documento se contextualiza al lector en los temas base de la investigación; la refinación del petróleo, el hidrorrompimiento catalítico (HC por sus siglas en inglés), las zeolitas USY como catalizadores y los reactores trickle bed. En el segundo capítulo se describe el diseño del reactor. En él se identificaron 3 zonas principales, una de almacenamiento, otra de reacción y una tercera donde se hizo la separación y el muestreo de los productos. La reacción se realizó con tres zeolitas USY de la serie comercial Zeolyst (CBV600, CBV720 y CBV780), las cuales cuentan con tratamientos químicos y físicos que transforman la estructura de la zeolita Y inicial en busca de hacerla más estable térmicamente, pero a su vez, más activa. Las tres zeolitas probadas tienen diferentes volúmenes de poro, y diferentes grados de acidez, lo que permite relacionar dichas propiedades con la actividad de cada una.

En el tercer capítulo se presentan los resultados de las pruebas de actividad en la reacción de hidrorrompimiento de dos mezclas parafínicas; el aceite térmico y el aceite mineral. La principal diferencia entre estas dos mezclas es el contenido de azufre y de nitrógeno, el cual es significativamente mayor para la primera. En la reacción con aceite térmico la zeolita más activa fue la CBV720, seguida por la CBV600 y la CBV780; en todos los casos se presentó desactivación. Por su parte, en la reacción con aceite mineral la zeolita más activa también fue la CBV720, sin embargo, la segunda más activa fue la CBV780. Dichos resultados son discutidos en el tercer capítulo. Finalmente, en el cuarto capítulo se hace un pequeño contraste entre los resultados de actividad obtenidos por hidrorrompimiento con un reactor que utiliza moléculas modelo, cuyas diferencias en la actividad se deben principalmente a la naturaleza del reactivo utilizado.

**Palabras clave:** Hidrorrompimiento catalítico, Zeolitas USY, Reactor trifásico

## Abstract

In this work is described the design, construction and operation of a continuous reactor, in which hydrocracking reactions are developed, in order to evaluate the activity and selectivity of different USY zeolites. The products of the reaction were analyzed by thermogravimetry and simple distillation.

In the first chapter of this document the reader is contextualized in the base topics of the investigation; the crude oil refining, catalytic hydrocracking, the USY zeolites used as a catalyst and the trickle bed reactors. In the second chapter is described the reactor design. In the reactor were identified three zones, the first one is de storage zone, the second one is the reaction zone and the final one is the separation and sample zone. The reaction was carried out with three different USY zeolites of the Zeolist's commercial serie (CBV600, CBV720 and CBV780), which have gone through chemical and physical processes that transform the zeolite structure in order to make it stable thermally and to improve its activity. The three different zeolites have different pore volumen and acidity, that allows to relate these properties and the activity of each one.

In the third chapter are shown the results of the activity probes in the hydrocracking reaction of two different paraffinic mixtures; thermic oil and mineral oil. The main difference between these two mixtures is the nitrogen and oxygen content, which is bigger in thermic oil than mineral oil. In the reaction with thermic oil the most active zeolite was the CBV720, then was the CBV600 and the last was the CBV780; in all cases there was deactivation. On the other hand, in the reaction with mineral oil was also the CBV720 the most active zeolite, however, the CBV780 had a bigger activity than CBV600. These results are deeply discussed at the end of this chapter. Finally, in the fourth chapter it is done a contrast between the results obtained by hydrocracking in a reactor which employs model molecules, whose main difference in activity are because of the nature of the reactants.

**Keywords: Catalytic Hydrocracking, USY zeolites, Three Phase Reactor**

# Contenido

Pág.

<b>1. Generalidades del proceso de refinación y de hidrorrompimiento (HC).....</b>	<b>5</b>
1.1 El petróleo crudo .....	5
1.2 La refinación.....	7
1.3 El proceso de hidrorrompimiento catalítico (HC).....	8
1.3.1 Condiciones de operación .....	9
1.3.2 Tipos de reactores .....	10
1.4 La zeolita Y: Síntesis, propiedades y mecanismos de reacción .....	12
1.4.1 Síntesis de la zeolita .....	13
1.4.2 Capacidad de intercambio iónico y acidez .....	13
1.4.3 Mecanismo de reacción del hidrorrompimiento .....	14
1.4.4 Zeolitas USY modificadas .....	16
1.4.5 La serie comercial Zeolyst .....	16
1.4.6 Desactivación del catalizador.....	18
1.5 Trickle Bed Reactor – Hidrodinámica y fenómenos de transporte en reacciones trifásicas .....	21
1.5.1 Pasos de una reacción heterogénea de 3 fases .....	21
1.5.2 Propiedades hidrodinámicas de los TBR .....	22
1.6 La caracterización del punto de ebullición en fracciones del petróleo .....	25
1.6.1 Destilación simple.....	26
1.6.2 Termogravimetría en atmósfera inerte (gas N <sub>2</sub> ) .....	27
<b>2. Diseño, construcción y puesta en marcha de un Trickle Bed Reactor (TBR) ....</b>	<b>29</b>
2.1 Descripción general del proceso .....	29
2.2 Descripción detallada del equipo .....	30
2.2.1 ZONA 1: Almacenamiento de reactivos .....	32
2.2.2 ZONA 2: Reacción.....	34
2.2.3 ZONA 3: Separación y muestreo .....	37
2.3 Puesta en marcha .....	39
2.3.1 Especificaciones generales.....	39
2.3.2 Prueba de estanqueidad .....	39
2.3.3 Determinación de la zona isotérmica .....	40
2.3.4 Estudio de riesgos y operatividad .....	41
2.3.5 Reacción de prueba: HDS de varsol .....	42
<b>3. Pruebas de actividad.....</b>	<b>43</b>
3.1 Síntesis del catalizador.....	43
3.1.1 Metodología 1 .....	43

---

3.1.2 Metodología 2.....	44
3.2 Experimento con aceite térmico .....	44
3.3 Técnica analítica - Destilación simple de aceites .....	52
3.4 Hidrorrompimiento de aceite mineral grado USP .....	61
3.4.1 El estado estable.....	61
3.4.2 Experimento para la determinación de problemas de transporte extrapartícula (EDPTE) .....	62
3.4.3 Resultados .....	64
<b>4. Resultados de actividad con un reactor que utiliza moléculas modelo.....</b>	<b>70</b>
4.1 Enfoque de técnicas de actividad.....	70
4.2 Reactor de moléculas modelo.....	71
4.3 Resultados.....	74
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>77</b>
<b>6. PERSPECTIVAS .....</b>	<b>79</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>1</b>

## Lista de figuras

<b>Figura 1.1</b>	Moléculas modelo de parafinas (A), nafteno (B), aromático (C) y olefina (D). ..6
<b>Figura 1.2</b>	Esquema general del proceso de refinación del petróleo.....8
<b>Figura 1.3</b>	Diagrama de flujo simplificado para un proceso de HC [15][22]. ..... 10
<b>Figura 1.4</b>	Conformación de una zeolita Y. Cada esquina representa un átomo T y en el centro de cada segmento de recta se encuentra un átomo de oxígeno (faujasita) (Figura hecha por el autor de este documento). ..... 12
<b>Figura 1.5</b>	Intercambio iónico en la superficie de la zeolita. .... 14
<b>Figura 1.6</b>	Esquema de reacciones de hidrorrompimiento cuando es usado un catalizador bifuncional en una reacción con parafinas (Adaptación hecha por el autor [31][32])..... 15
<b>Figura 1.7</b>	Mecanismo de interacción entre la superficie del catalizador y el hidrocarburo [33]. ..... 15
<b>Figura 1.8</b>	Posible estructura de coque (figura tomada de [40]). ..... 19
<b>Figura 1.9</b>	Secuencia para la formación del coque (Adaptada de [43]). ..... 20
<b>Figura 1.10</b>	Sistema trifásico al interior de un reactor con catalizador sólido [49][50]. ..... 21
<b>Figura 1.11</b>	Ilustración de diferentes tipos de fenómenos de transportes a diferentes escalas en un reactor empacado [51]. ..... 22
<b>Figura 1.12</b>	Interpretación gráfica de los diferentes regímenes (adaptada de la descripción hecha en [53]). ..... 24
<b>Figura 2.1</b>	Esquema general del equipo para el desarrollo de reacciones trifásicas. .... 29
<b>Figura 2.2</b>	Diagrama P&ID del equipo. .... 31
<b>Figura 2.3</b>	Diagrama de la zona 1: Almacenamiento de reactivos..... 33
<b>Figura 2.4</b>	Diagrama de la zona 2: Reacción. .... 35
<b>Figura 2.5</b>	Diagrama de la zona 3: Separación y muestreo..... 38
<b>Figura 2.6</b>	Perfil de temperaturas para 1 y 2 resistencias. .... 40
<b>Figura 3.1</b>	Montaje utilizado para la determinación de la curva de destilación (CD) de una mezcla de hidrocarburos. .... 53
<b>Figura 4.1</b>	Diagrama de detalle de reactor trickle bed que opera con moléculas modelo (tomada con el permiso del autor de la imagen, Mateo Martínez)..... 72

## Lista de Gráficas

<b>Gráfica 1.1</b> Regímenes hidrodinámicos de la mezcla agua-aire, para diferentes condiciones de flujo (traducida al español y traída sin permiso de [50]). .....	23
<b>Gráfica 1.2</b> Representación gráfica del experimento para la determinación de la ausencia de limitaciones de transporte convectivo (adaptación por el autor de [11]). .....	25
<b>Gráfica 1.3</b> Termograma típico para la evaporación de una sustancia (la gráfica no corresponde a datos experimentales reales, y solo busca facilitar la interpretación). .....	27
<b>Gráfica 1.4</b> Termograma típico para la evaporación de una mezcla (la gráfica no corresponde a datos experimentales reales, y solo busca facilitar la interpretación). .....	28
<b>Gráfica 3.1</b> Ejemplo para esquematizar la forma en que se relaciona la composición con la temperatura (los datos son simulados). .....	47
<b>Gráfica 3.2</b> Curva típica de TGA para la evaporación de una sustancia orgánica. ....	47
<b>Gráfica 3.3</b> Cálculo gráfico del punto de ebullición para 3 hidrocarburos. ....	48
<b>Gráfica 3.4</b> Composición de los productos de reacción en fase líquida a 350°C y 50 bar, obtenidos en las horas 2, 6 y 10 de operación, con catalizador basado en CBV720. ....	50
<b>Gráfica 3.5</b> Composición de los productos de reacción en fase líquida a 350 °C y 50 bar, obtenidos en las horas 2, 6 y 10 de operación, con catalizador basado en CBV600. ....	50
<b>Gráfica 3.6</b> Composición de los productos de reacción en fase líquida a 350 °C y 50 bar, obtenidos en las horas 4, 8 y 10 de operación, con catalizador basado en CBV720. ....	51
<b>Gráfica 3.7</b> Conversión másica en la reacción de hidrorrompimiento a 350 °C con aceite térmico, con catalizadores basados en las zeolitas CBV600, CBV720 y CBV780. ....	52
<b>Gráfica 3.8</b> Representación gráfica del análisis de una curva de destilación, para el producto de reacción de la zeolita CBV720 a 335 °C. (El eje izquierdo corresponde a las curvas de destilación y el derecho a las derivadas). El número de carbonos está asociado a los rangos diligenciados en la tabla 3.6. ....	56
<b>Gráfica 3.9</b> Representación gráfica del análisis de la curva de destilación del producto de reacción de la zeolita CBV780 a 350°C. ....	59
<b>Gráfica 3.10</b> Curvas de destilación de una muestra destilada en 3 ocasiones. ....	60
<b>Gráfica 3.11</b> Desviación estándar de la medición de la temperatura en la prueba de destilación, para diferentes porcentajes volumétricos de muestra recogida. ....	60
<b>Gráfica 3.12</b> Curvas de destilación de los productos de reacción con zeolita CBV780 a una temperatura de 340 °C. ....	61
<b>Gráfica 3.13</b> Curvas de destilación de los productos de reacción en estado estacionario para la zeolita CBV720 con 5 y 3 gramos de catalizador. ....	63

<b>Gráfica 3.14</b> Curvas de destilación de los productos en estado estable, a la segunda y tercera hora de operación, para cada temperatura de reacción utilizada en los experimentos de hidrorrompimiento con zeolita CBV720.....	67
<b>Gráfica 3.15</b> Curvas de destilación de los productos en estado estable, a la segunda y tercera hora de operación, para cada temperatura de reacción utilizada en los experimentos de hidrorrompimiento con zeolita CBV780.....	67
<b>Gráfica 3.16</b> Curvas de destilación de los productos en estado estable, a la segunda y tercera hora de operación, para cada temperatura de reacción utilizada en los experimentos de hidrorrompimiento con zeolita CBV600.....	68
<b>Gráfica 3.17</b> Curvas de destilación de la muestra recogida a la tercera hora de operación, de las corridas con catalizadores a base de zeolita, CBV600, CBV720 y CBV780. La composición de la zeolita en el catalizador es del 23% másico. ....	69
<b>Gráfica 4.1</b> Representación gráfica del segundo experimento propuesto por Perego, para la determinación de la ausencia de limitaciones de transporte convectivo (adaptación por el autor de [11]). ....	73
<b>Gráfica 4.2</b> Resultados del experimento de propuesto por Perego, en la reacción de hidrorruptura a 300°C y 70 bar de presión, en el reactor de moléculas modelo (resultados presentados con el permiso de su autor, Mateo Martínez). ....	73
<b>Gráfica 4.3</b> Conversión en la reacción de hidrorruptura de fenantreno a diferentes temperaturas, cuando el sistema ha alcanzado un estado estable, y con diferentes catalizadores (resultados presentados con el permiso de su autor, Mateo Martínez). ....	75

## Lista de tablas

	Pág.
<b>Tabla 1.1</b> Condiciones generales de HC para diferentes cargas [20].....	9
<b>Tabla 1.2</b> Propiedades generales de las zeolitas de la serie comercial Zeolyst presentadas por la página oficial [37]. .....	17
<b>Tabla 1.3</b> Características principales de algunas zeolitas de la serie comercial Zeolyst. 18	
<b>Tabla 2.1</b> Máximo estrés mecánico en función de la temperatura, para diferentes materiales [62]. .....	36
<b>Tabla 2.2</b> Temperatura de las resistencias e interior del reactor .....	40
<b>Tabla 2.3</b> Casos atípicos durante el proceso y medidas a tomar. ....	41
<b>Tabla 3.1</b> Condiciones de operación en el hidrorrompimiento de aceite térmico.....	46
<b>Tabla 3.2</b> Punto de ebullición de diferentes parafinas lineales y rangos de temperatura en los que clasifican (las temperaturas de ebullición de las n-parafinas se calcula con la ecuación de Egloff [66]). .....	46
<b>Tabla 3.3</b> Temperaturas de ebullición a 0,74 bar (presión de Bogotá) calculadas por el método gráfico del TGA y por medio de la ecuación de Antoine [67]. .....	48
<b>Tabla 3.4</b> Composición másica porcentual del aceite térmico y del producto de la hora dos en la reacción con zeolita CBV600.....	49
<b>Tabla 3.5</b> Registro volumétrico de las corridas hechas en el primer semestre de 2019. .54	
<b>Tabla 3.6</b> Cortes de petróleo clasificados por el número de carbonos y el punto de ebullición [68]. .....	55
<b>Tabla 3.7</b> Densidad de los diferentes cortes obtenidos por la destilación del producto recogido en el tanque pulmón.....	57
<b>Tabla 3.8</b> Condiciones de operación del hidrorrompimiento de aceite mineral.....	64
<b>Tabla 3.9</b> Tabla con los valores de conversión, rendimiento y selectividad, para cada una de las zeolitas, a tres temperaturas distintas (La conversión (C) y el rendimiento (Y) está en unidades de g/100 g de aceite alimentado, por su parte, la selectividad (S) tiene unidades de g/100 g de aceite transformado). .....	65
<b>Tabla 3.10</b> Valores de conversión, rendimiento y selectividad, para cada una de las zeolitas, a la misma temperatura (La conversión (C) y el rendimiento (Y) está en unidades de g/100 g de aceite alimentado, por su parte, la selectividad (S) tiene unidades de g/100 g de aceite transformado). .....	68
<b>Tabla 4.1</b> Condiciones de operación de la hidrorruptura de aceite mineral. ....	74



## Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
<i>A</i>	Temperatura de ebullición a 1 atmósfera de presión	°C	Ec. 1.2
<i>AET</i>	Área interna del sólido	$\frac{m^2}{g}$	ver ASTM D1160
<i>Dex</i>	Diámetro externo del tubo	mm	Ec. 2.1
<i>f</i>	Factor de estrés mecánico	-	Ec. 2.1
<i>g</i>	Grosor de tubo	mm	Ec. 2.1
<i>P</i>	Presión	MPa	Ec. 2.1
$\rho$	Densidad	g/cm <sup>3</sup>	Ec. 3.3
<i>T</i>	Temperatura	K	Ec. 3.3
<i>T<sub>b</sub></i>	Temperatura de ebullición	K	Ec. 3.6
<i>V<sub>a</sub></i>	Porcentaje volumétrico acumulado	% v/v	Ec. 3.6

## Abreviaturas

### Abreviatura Término

<i>HC</i>	Hidrorrompimiento catalítico
<i>FCC</i>	Ruptura catalítica fluidizada
<i>TBR</i>	Reactor trickle bed
<i>USY</i>	Zeolita Y ultraestabilizada
<i>SAB</i>	Sitio ácido Bronsted

## Introducción

Los combustibles de origen fósil son la fuente principal de energía, supliendo alrededor del 85% de la demanda mundial (el petróleo constituye cerca del 35% del consumo, seguido por el carbón con el 28% y el gas natural con el 24%) [1]. En la actualidad se busca migrar hacia fuentes de energías renovables y ambientalmente sostenibles, como las celdas solares y combustibles, los aerogeneradores y las hidroeléctricas, entre muchas otras, las cuales cuentan con un gran potencial para acoger la inmensa demanda energética. Sin embargo, aún se encuentran grandes retos para su implementación, pues estas tecnologías son más costosas y en ocasiones inestables ya que dependen de factores externos como la cantidad de luz solar incidente que puede variar de un día para otro, en el caso de las celdas solares, o la fuerza y dirección de los vientos en el caso de los aerogeneradores.

Los medios de transporte dependen casi en su totalidad de productos derivados del petróleo, y las proyecciones muestran que la demanda, en lugar de decrecer, aumentará de forma importante en las siguientes décadas, antes de que fuentes de energía renovable ocupen su lugar [2]; y es por su carácter no renovable que resulta perentorio la implementación de tecnologías que permitan el aprovechamiento de los crudos remanentes que contienen en su mayoría fracciones pesadas. Se calcula que el 64% de las reservas mundiales de petróleo corresponde a fracciones pesadas y solo el 36% a fracciones medias y livianas [1]. Entiéndase por fracciones livianas, medias, pesadas y extrapesadas, como una clasificación que hace referencia al tamaño de las moléculas que constituyen a las mismas, siendo las fracciones livianas las de menor peso molecular, y las extrapesadas las de mayor.

En la actualidad se implementan tecnologías para convertir las fracciones pesadas que se obtienen en las refinerías, provenientes de las etapas de destilación a presión atmosférica y a vacío, en fracciones medias y livianas. Esto se logra en unidades de ruptura catalítica fluidizada (fluid catalytic cracking o *FCC*), e hidrorrompimiento (hydrocracking o *HC*), a fin de producir combustibles como la gasolinas, el diésel y el queroseno [3][4].

Los catalizadores para HC, reacción de estudio en esta investigación, cuentan con dos fases activas; por un lado se encuentra la fase metálica, responsable de la hidrogenación. Típicamente se utilizan metales nobles como el platino, el rodio y el paladio, sulfuros u óxidos metálicos de los metales cobalto, níquel y molibdeno. El uso de estos depende del proceso y el origen de los crudos, pues metales como el platino, que tienen una gran

capacidad hidrogenante, son fácilmente envenenados por heteroátomos como el azufre y el nitrógeno. La capacidad hidrogenante de esta fase también está ligada a una correcta dispersión a través de toda la red cristalina, donde se debe disminuir en lo posible la formación de aglomerados o *clústers*, cuya área superficial es más baja, y reduce su capacidad catalítica [5][6].

Por su parte, la fase ácida es la encargada de la ruptura de enlaces carbono-carbono. Como soportes ácidos se utilizan catalizadores a base de sílica-alúmina ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), o mezcla de esta con diferentes contenidos de zeolita. El contenido de zeolita aumenta la actividad hacia destilados medios y naftas, por lo que su uso depende del objeto del hidrocracking [7]. La zeolita es un material cristalino microporoso cuya propiedad de intercambio iónico, aplicada especialmente en la sustitución de metales por protones ( $\text{H}^+$ ) resulta idónea para su implementación en los procesos de hidrorrompimiento, ya que son ellos los responsables de la actividad de ruptura de la zeolita; aunque existen más de 220 tipos de zeolitas reportadas, este trabajo se centra en la faujasita (FAU) en su forma Y. La zeolita Y es un aluminosilicato perteneciente al grupo de tamices moleculares. Entre sus propiedades más importantes se encuentra su elevada área superficial (de hasta 900  $\text{m}^2/\text{g}$ ), su capacidad de intercambio iónico, su microporosidad y su estabilidad termomecánica [5][8]. Dado que las reacciones de hidrorrompimiento se llevan a cabo a temperaturas superiores a los 300°C, es necesario que la zeolita sea estable térmicamente. Para lograr dicho objetivo las zeolitas son sometidas a procesos químicos que remueven parte del aluminio de la red cristalina, ya que este elemento posee un radio atómico menor que el silicio, lo que genera dislocaciones en la estructura que la debilitan. Las zeolitas que han sido sometidas a dichos procesos se les conoce como zeolitas ultraestabilizadas o zeolitas USY.

Debido a que las reservas de petróleo se ven constituidas por cargas cada vez más pesadas que constan de hidrocarburos de mayor masa molar y volumen, los cuales presentan limitaciones de transporte en los actuales catalizadores industriales, es necesario que las tecnologías para la síntesis de estos mejoren. Dicha mejoría consiste en la formación de cavidades mesoporosas que permitan el aprovechamiento de los sitios activos al interior de la zeolita, que son aproximadamente el 94% de los mismos; solo el 6% se encuentra en la superficie externa [9]. Al tiempo, dichos métodos deben conservar o afectar en el menor grado posible la acidez y la estabilidad termomecánica, propiedades que se encuentran íntimamente relacionadas con la cantidad de silicio y aluminio del material.

En el grupo LCH se trabajan estrategias que modifican las propiedades texturales de las zeolitas. Sin embargo, son las pruebas catalíticas las que permiten definir qué catalizador cumple mejor con las necesidades del proceso, al tiempo que se obtiene información para la formulación de mecanismos y cinéticas de reacción y desactivación, útiles en la modelación de reactores a escala industrial.

La escogencia del tipo de reactor para la evaluación de catalizadores es crucial y para ella se deben tener en cuenta tanto los parámetros físicos y químicos intrínsecos del proceso,

como las implicaciones técnicas y operacionales, y sus costos de fabricación [10][11]. Los reactores trickle bed (TBR) aparecen como una buena opción para nuestro caso de estudio, ya que son los que más se acercan al comportamiento a escala industrial [12]; en ellos, dos corrientes, una gaseosa y otra líquida, pasan a través de un lecho catalítico por acción de la gravedad. Dichos reactores son complementados por sistemas de alimentación, separación, muestreo, seguridad y almacenamiento, los cuales deben cumplir con ciertos requerimientos acordes a los procesos que se llevan a cabo. El análisis de los productos de la reacción es tan importante como la reacción misma, pues es de esta manera es posible identificar la composición de los productos y con ella los análisis respectivos de selectividad y actividad de los catalizadores. En este estudio, por simplicidad y costos, la propiedad más importante a medir fue la curva de destilación, la cual se emplea para determinar el cambio en los puntos de ebullición de la mezcla de hidrocarburos después del proceso de hidrorruptura.

La tesis está constituida por cuatro capítulos y algunos anexos. En el primero se tratan los temas base de la investigación: el crudo y el proceso de refinación, la hidrorruptura catalítica, la zeolita, los reactores trickle bed y finalmente las técnicas de caracterización implementadas. Se hace una descripción breve en cada apartado, resaltando los elementos que se consideraron más relacionados con esta investigación.

El segundo capítulo se encuentra dividido en 3 secciones. En la primera se hace una descripción básica del proceso reactivo. En la segunda sección se describe de forma detallada las tres zonas que constituyen el equipo, incluyendo las configuraciones y arreglos utilizados en cada una. Finalmente, en la tercera sección se describen las prácticas necesarias para comprobar el correcto funcionamiento del equipo, incluyendo las pruebas de estanqueidad y la determinación de la zona isotérmica, además de una sencilla reacción de hidrodesulfuración de varsol.

En el tercer capítulo se exponen los resultados más relevantes de la investigación. Primero se muestran las metodologías para la formulación de los catalizadores utilizados. Posteriormente se muestran los resultados de las pruebas de actividad con dos mezclas de hidrocarburos, aceite térmico el cual cuenta con un contenido importante de azufre, y aceite mineral (prácticamente libre de heteroátomos).

En el cuarto capítulo se contrastan los resultados de actividad de hidrorrompimiento de dos reactores trickle bed con dimensiones distintas. El primero de estos reactores utiliza una mezcla de hidrocarburos de alto peso molecular. El segundo utiliza una molécula modelo, disuelto en un solvente orgánico de bajo peso molecular.

# 1. Generalidades del proceso de refinación y de hidrorrompimiento (HC)

En el presente capítulo se exponen los principales conceptos que sirven como fundamento de la investigación. En la primera sección se hará un barrido general de la materia prima, el *petróleo*, del cual se mencionarán algunas de sus propiedades más generales y su composición. En la segunda se hará una breve descripción del proceso de refinación. En la tercera sección se expondrá el proceso de *hidrorrompimiento*. Se mencionarán diferentes clasificaciones y condiciones de proceso útiles para su adaptación a escala laboratorio. La cuarta sección constará de un breve resumen que abarcará algunas de las propiedades más importantes de las zeolitas y de los tratamientos empleados a fin de estabilizar y generar redes mesoporosas. Esta sección concluye con la descripción de la serie comercial de catalizadores Zeolyst International la cual fue utilizada en los análisis de actividad, y finalmente se exponen las formas más comunes de desactivación de catalizador. También se exponen las características de una de las zeolitas modificadas por el grupo de investigación LCH. En la quinta sección se mostrarán las bases teóricas para la construcción de *reactores* tipo *TBR* (trickle bed), teniendo como punto de partida los pasos elementales de las reacciones en tres fases, para después, tratar las propiedades hidrodinámicas presentes en esta clase de reactores. En la última sección se describe de forma breve las técnicas de caracterización utilizadas para analizar los productos de reacción.

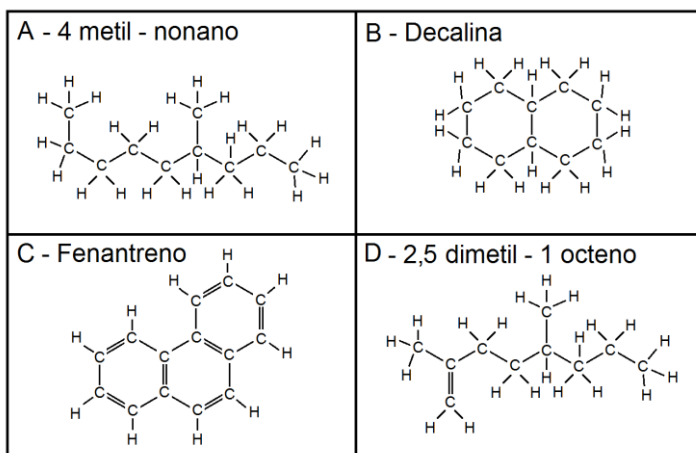
## 1.1 El petróleo crudo

Desde la creación de la máquina de vapor, en el siglo XVIII, la cual utilizaba la energía generada a partir de la combustión de un recurso fósil como el carbón, se tuvo por primera vez un generador de potencia independiente de la fuerza humana o animal, que conllevó a una revolución industrial e incentivó la producción de acero y muchos otros productos básicos. En el siglo XIX se inventó el motor de combustión interna, el cual funciona a partir de derivados medios del petróleo. Se puede decir que dicha invención dinamitó la segunda revolución industrial, al establecer un mercado que gira alrededor del petróleo, el cual empezó a ser extraído principalmente como fuente de energía, y rápidamente se convirtió en la base y materia prima de muchos de nuestros productos químicos e incluso farmacéuticos más comunes [13].

Los compuestos en el crudo de petróleo son esencialmente hidrocarburos que pueden ser sustituidos; el carbono y el hidrógeno son los elementos principales, encontrándose el primero en proporciones del 85% al 90% y el segundo del 10% al 14%. Otros elementos importantes son el azufre (0,2% al 3%), el nitrógeno (0,1% al 2%) y el oxígeno (1% al 1,5%). Además, se pueden encontrar compuestos organometálicos de níquel, vanadio, plomo y arsénico, en concentraciones del orden de las partes por millón y por billón. Por otra parte, sales inorgánicas como el cloruro de magnesio y el cloruro de sodio pueden acompañar al crudo, bien sea por la migración de estas desde acuíferos subterráneos, o porque son inyectadas durante las etapas de perforación, extracción y producción [14].

Existen 3 grandes grupos de hidrocarburos en el petróleo. Las *parafinas* son cadenas saturadas de carbono, que pueden ser ramificadas. Su composición puede alcanzar el 50% de un crudo, aunque solo en casos especiales. Los *naftenos* son el segundo grupo, que son anillos de carbono saturados con algunas ramificaciones y es el grupo más abundante en la mayoría de los crudos existentes (25% a 75%) [3]. Los *aromáticos* son el tercer grupo, estos cuentan con al menos un anillo aromático y pueden ser ramificados. La cantidad de aromáticos presentes en un crudo puede variar del 15% al 50%, aunque la mayor cantidad de aromáticos se encuentran en las fracciones más pesadas del petróleo [15].

Aunque las olefinas no se encuentran de forma natural en el petróleo, muchos de los procesos de refinación, como la descomposición térmica y catalítica, o la deshidrogenación de parafinas, las producen, por lo que se considera importante hacer mención de ellas. Las *olefinas* son hidrocarburos insaturados, es decir, hay presencia de dobles enlaces entre dos carbonos en la molécula.



**Figura 1.1** Moléculas modelo de parafinas (A), nafteno (B), aromático (C) y olefina (D).

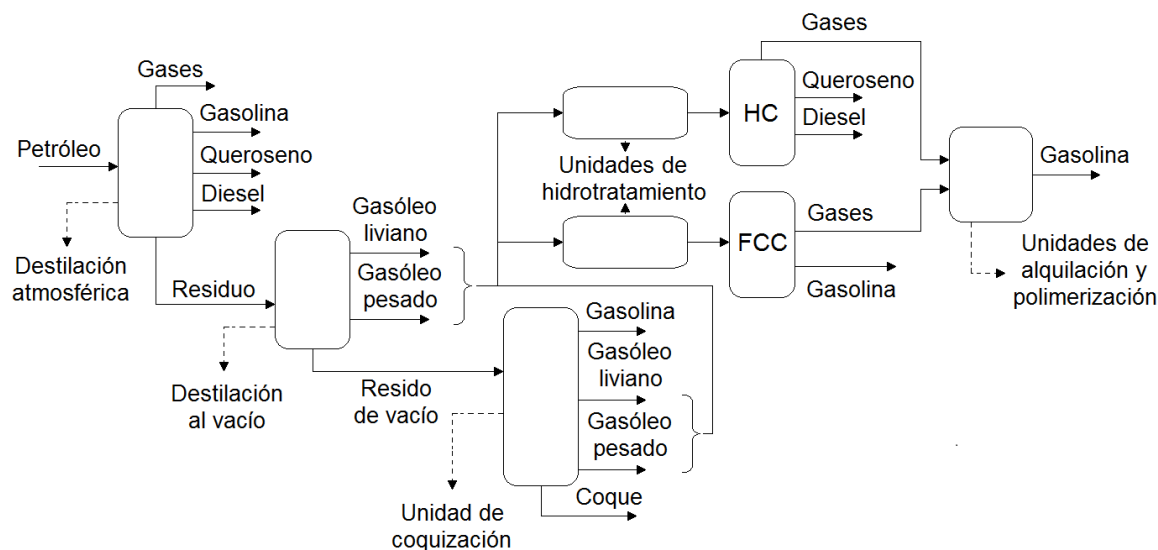
Por otro lado, existen compuestos que se forman a partir de los heteroátomos, azufre, nitrógeno y oxígeno. El azufre se encuentra en el petróleo en forma de mercaptanos y sulfurados mono y disustituidos con fórmula general de R-S-H, R-S-R' y R-S-S-R', donde R y R' son radicales alquílicos. También se puede encontrar H<sub>2</sub>S disuelto en la matriz

orgánica, el cual puede ser retirado por simple calentamiento. La presencia de compuestos azufrados en los combustibles reduce su calidad, ya que estos, al quemarse, producen óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ), que al contacto con el agua de la atmósfera forman la conocida lluvia ácida. Además, el azufre envenena fuertemente los catalizadores que son utilizados en los demás procesos de la refinación del petróleo, por lo que su remoción es necesaria mediante una operación llamada hidrodesulfuración (HDS) [14].

También, se encuentran compuestos nitrogenados, los cuales usualmente se hallan en las fracciones pesadas del petróleo. Al igual que el azufre, envenena los catalizadores ácidos y su combustión produce óxidos dañinos para el medio ambiente ( $\text{NO}_x$ ). El nitrógeno se remueve por medio de la hidrogenitrificación (HDN). Por su parte, el oxígeno forma ácidos nafténicos, fenoles y cresoles, los cuales tienen propiedades corrosivas. El proceso por medio del cual se retira se llama hidrodeoxigenación (HDO). Finalmente se encuentran los metales pesados que forman complejos con los compuestos orgánicos formando porfirinas. La no remoción temprana de los metales puede dañar los quemadores, las líneas de transporte, las paredes de las calderas [14] y los catalizadores del cracking catalítico fluido (FCC).

## 1.2 La refinación

Se puede decir que la industria del petróleo se divide en tres grandes etapas; la primera es la etapa de extracción en la que se obtiene el petróleo de los pozos, y desde allí se pone a disposición de las refinerías y/o puertos de exportación. Es importante resaltar que las características del petróleo y de los pozos pueden variar dramáticamente de un lugar de explotación a otro, lo que supone diferentes mecanismos de extracción y almacenamiento para cada caso. La segunda es la etapa de refinación, donde, por medio de procesos de destilación e hidrotratamiento se producen los derivados típicos del petróleo como los combustibles gaseosos y líquidos, los aceites lubricantes, los solventes, los asfaltos, las grasas y el coque. En la última etapa, llamada manufacturación petroquímica, se llevan a cabo procesos de purificación de compuestos y producción de otras mezclas con un número y tipo de constituyentes determinado, que pueden cumplir diferentes fines; algunos productos de esta etapa son plásticos, cauchos, fibras sintéticas, materias primas para jabones y detergentes, alcoholes, pinturas y productos farmacéuticos, entre muchos otros [14][14][16]. Además, una creciente rama se centra en la síntesis de nuevos materiales a partir de derivados del petróleo, lo que hace a la industria de este preciado recurso, una aún muy promisoría.



**Figura 1.2** Esquema general del proceso de refinación del petróleo.

Un esquema más detallado de la etapa 2 del proceso se muestra en la figura 1.2. Es importante resaltar que antes de las unidades de hidrorrompimiento (HC) se encuentran equipos de hidrottratamiento (HDT) a fin de remover impurezas y compuestos que son potenciales venenos para los catalizadores [17].

Las etapas de refinación en las que existe reacción se pueden dividir en 2 grandes grupos; en el primero se encuentran las reacciones en las que solo interviene la temperatura para que se desarrollen, entre ellas se encuentran el *thermalcracking* (ruptura térmica), *visbreaking* (reducción de la viscosidad) y el *coking* (proceso de coquización). En el segundo se encuentran las reacciones que requieren también de un catalizador. Entre las más importantes se destacan el *fluid catalytic cracking* (ruptura catalítica fluidizada)(FCC) y todas las unidades de hidrottratamiento [17][18]. A continuación, se hablará con más detalle de una de estas unidades, la de hidrorrompimiento, por ser el proceso objeto de estudio.

### 1.3 El proceso de hidrorrompimiento catalítico (HC)

El HC es un proceso utilizado para transformar, mediante procesos de ruptura catalítica, los compuestos de alto peso molecular que se hallan en los crudos pesados. Con el mismo objetivo, pero con diferentes aplicaciones se encuentra el FCC, que se presenta como uno de los procesos más importantes en la refinación de crudos [19]. En principio, el HC usa temperaturas moderadas y presiones elevadas y aprovecha el hidrógeno para saturar los enlaces a medida que estos se forman por rompimiento de moléculas grandes, de esta manera se evita que los crudos se descompongan en moléculas demasiado pequeñas o en moléculas demasiado grandes (mediante reacciones de polimerización de olefinas).



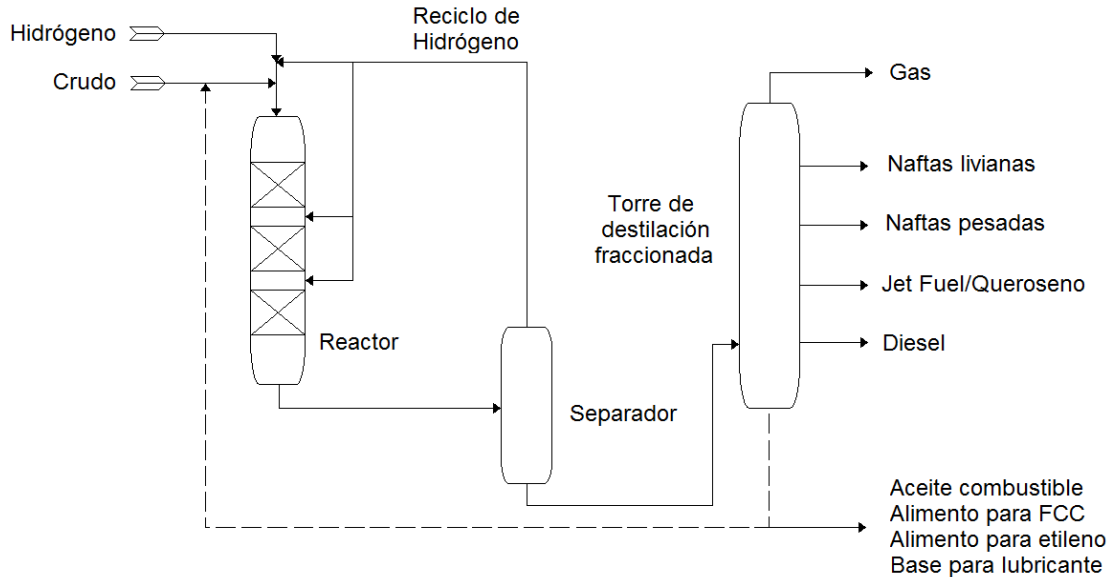
### 1.3.1 Condiciones de operación

El HC es un proceso muy flexible que permite la conversión de un amplio rango de moléculas [15]. El objetivo es producir destilados medios (diesel y keroseno), los cuales tienen aplicaciones diferentes a los conseguidos por medio del fluid catalytic cracking (FCC), el cual se centra en la producción de gasolina. El HC es un proceso muy versátil que maneja amplios rangos de presión y temperatura, condiciones que se ajustan según la composición del crudo a procesar y la función de la unidad de HC en sí [20][21]. Esto último hace referencia a que el HC suele ser empleado como unidad de pretratamiento para otros procesos entre los que se encuentra el FCC, en cuyos casos es llamado *mild hydrocracking* (MHC). En la tabla 1.1 se presentan las principales diferencias de estos dos procesos.

**Tabla 1.1** Condiciones generales de HC para diferentes cargas [20].

	HC	MHC
Temperatura de operación (°C)	350-450	320-450
Pressure (bar)	100-250	50-100
LHSV (h <sup>-1</sup> )	1,0-1,7	0,5-1,5
Relación H <sub>2</sub> /crudo (Nm <sup>3</sup> / m <sup>3</sup> )	1000-2000	300-700
Conversión	60-100	25-50

El diagrama general del proceso de HC cuenta con una unidad reactiva (ver figura 1.3). Debido a que la reacción de hidrogenación es altamente exotérmica, el lecho catalítico se suele dividir en múltiples lechos de menor tamaño que permiten efectuar un mejor control de la temperatura. Posteriormente se sitúa un separador que permite recuperar el hidrógeno el cual es recirculado a la unidad reactiva [22].



Adaptación hecha por el autor

**Figura 1.3** Diagrama de flujo simplificado para un proceso de HC [15][22].

Los productos se separan en una torre de destilación fraccionada. Finalmente, una fracción de los crudos más pesados es reenviada al reactor, los demás son productos de uso comercial, como se muestra en el la figura 1.3. Como ya se mencionó, existen unidades de pretratamiento donde se retiran elementos como el nitrógeno y el azufre, los cuales son potenciales venenos para los catalizadores de HC [23].

El uso de catalizadores bifuncionales es crucial en el HC. Por un lado se encuentra la fase ácida, responsable de romper los enlaces carbono – carbono. Por otra parte, la fase hidrogenante que se encarga de las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación. Las condiciones de temperatura y presión para el proceso de HC varían dependiendo de la naturaleza del crudo a tratar y del estado del catalizador (entre 300 °C y 500 °C ; 100 bar y 150 bar); a medida que el catalizador se desactiva se hace necesario un incremento en la temperatura del proceso para mantener unas características en el producto [24].

### 1.3.2 Tipos de reactores

Es mucho lo que se ha explorado en términos de configuraciones en todo tipo de operaciones y procesos unitarios (diferentes tipos de platos en torres de adsorción y destilación o diferentes tipos de empaques en reactores, para dar solo algunos ejemplos). Dichas configuraciones buscan alcanzar mayores eficiencias, y mejores condiciones de operación, y dependen de diferentes factores como las propiedades de las sustancias involucradas (viscosidad, densidad, toxicidad etc), las temperaturas y presiones de operación, las fases de los compuestos utilizados, entre otros. El HC no es la excepción, y es por esto que se han diseñado diferentes configuraciones de reactores para enfrentar los retos que implica el tratamiento de este tipo de cargas [24].

- **Ebullated Bed Reactor (EBR)**

Los EBR son reactores de tipo fluidizado, en los cuales el catalizador es suspendido por acción de un flujo que para este caso es bifásico (hidrógeno en fase gaseosa e hidrocarburo en fase líquida), lo cual garantiza una apropiada distribución de los reactantes y el catalizador. Entre sus ventajas se encuentra la flexibilidad de operación, al permitir la adición o remoción de catalizador sin detener el proceso, adaptabilidad a diferentes cargas y caídas de presión bajas y constantes. Sin embargo, este tipo de reactores tienden a erosionar y destruir el catalizador, por lo que su operación implica una renovación constante del mismo. Además, son reactores susceptibles a la formación de zonas de estancamiento y de sedimentos [24].

- **Moving Bed Reactor (MBR)**

En los MBR, el catalizador entra por la parte superior del reactor, mientras que los reactivos pueden ingresar a contra corriente o en paralelo; lo importante en estos reactores es que el catalizador es removido constantemente por la parte inferior y enviado a unidades de reactivación para ser finalmente recirculado al proceso. Entre las cualidades más destacables de este tipo de reactores se encuentran un gran aprovechamiento del catalizador y una gran tolerancia a la presencia de metales. Al igual que los EBR, en este tipo de reactores la vida útil del catalizador es baja, debido a que el catalizador es erosionado y triturado en el proceso del recirculación [24].

- **Slurry Bed Reactor (SBR)**

En este tipo de reactores la fase orgánica se mezcla con el catalizador y luego es enviada al reactor, donde se comporta como una sola fase; a través de dicha mezcla se burbujea el gas. Es utilizado para desarrollar el hidrorrompimiento con cargas pesadas y con un alto contenido de metales, por lo que resulta ser un reactor muy resistente. Sin embargo, los productos suelen ser de mala calidad, pues en ellos quedan inmersos los metales que venían en el alimento, además, es necesario añadir una etapa de separación de las fases sólida y líquida (catalizador e hidrocarburo) [24].

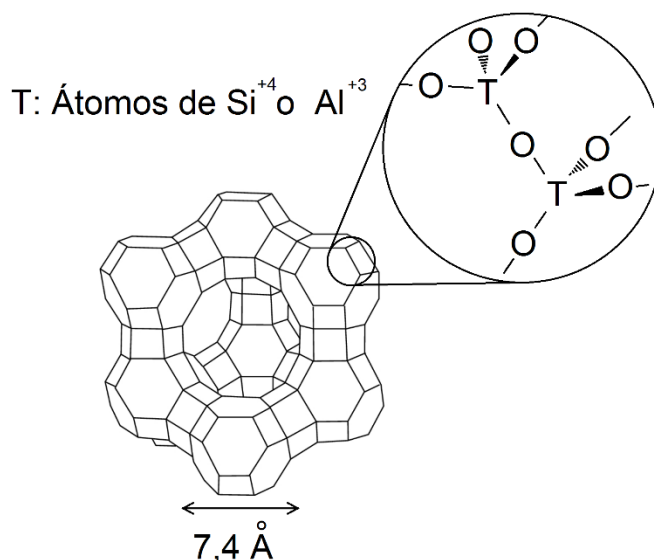
- **Trickle Bed Reactor (TBR)**

Fue el primer reactor empleado a nivel comercial. El catalizador es situado en un lecho fijo mientras que el alimento pasa a través de él. Algunas de las ventajas de estos reactores son la fácil operación, mantenimiento, bajo costo y durabilidad. Entre las desventajas se encuentran la formación de canales preferenciales (lo que limita el aprovechamiento del catalizador), posibles taponamientos, generación de zonas calientes, y bajas conversiones si el diámetro de partícula del catalizador no es suficientemente pequeño. La reactivación de los catalizadores en este tipo de configuración es muy limitada [24].

Dada la importancia que tiene este tipo de reactor en esta investigación, en la sección 1.5 se habla con más detalle de él, especialmente acerca de los fenómenos hidrodinámicos que se presentan.

## 1.4 La zeolita Y: Síntesis, propiedades y mecanismos de reacción

Los primeros catalizadores utilizados en los procesos de FCC y HC estaban basados en estructuras amorfas de sílice-alúmina. Sin embargo, desde la implementación de la zeolita X y la zeolita Y en el año de 1962, dada su naturaleza altamente ácida, se logró optimizar el proceso de refinamiento, se incrementó la productividad, se mejoró la actividad y se aumentó el rendimiento hacia productos de interés como la gasolina para motor y el diésel [25].



**Figura 1.4** Conformación de una zeolita Y. Cada esquina representa un átomo T y en el centro de cada segmento de recta se encuentra un átomo de oxígeno (faujasita) (Figura hecha por el autor de este documento).

Las zeolitas son estructuras estables física, química y termodinámicamente a temperatura ambiente. Están formadas principalmente por aluminio, oxígeno y silicio. Al ser el aluminio un átomo con valencia +3, la formación de 4 enlaces simples con oxígeno genera una descompensación de carga, la cual es suplida con un catión como el sodio o el amonio; sin embargo, en los reactores de HC la zeolita se encuentra *estabilizada*. Esto implica que la zeolita ha atravesado una serie de procesos por medio de los cuales gana estabilidad térmica y mecánica, y en los que es removido el sodio y reemplazado por hidrógeno, el cual dota al material de un carácter ácido, esencial en el proceso de hidrorrompimiento catalítica. Entre otras características de la zeolita Y se encuentran su alta porosidad y una gran área superficial absorbente que puede llegar a los 900 m<sup>2</sup> por gramo [26]. Los catalizadores industriales están basados principalmente en una mezcla de zeolita y

alúmina [7]. La fase hidrogenante se deposita dependiendo de la sal precursora que se utilice [27]. Se conocen cerca de 200 tipos de zeolitas, siendo la zeolita Y (conocida como faujasita), la más utilizada [28].

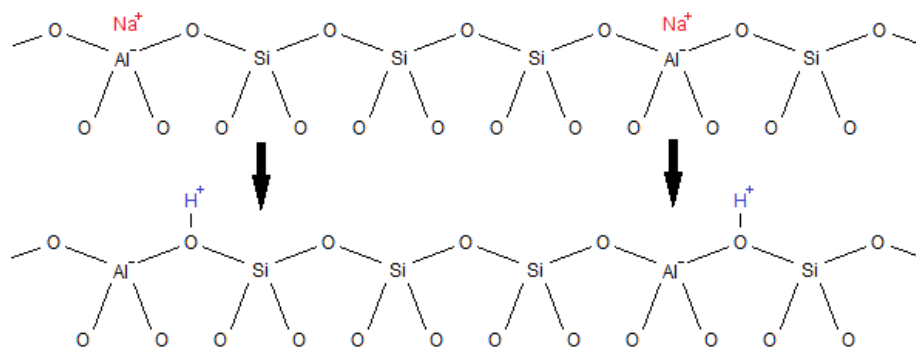
### 1.4.1 Síntesis de la zeolita

Las zeolitas son materiales obtenidos por cristalización hidrotérmica de un gel comprendido por una fase líquida y una sólida. El proceso se lleva a cabo en un reactor batch a presión autógena, inferior a 20 bar, y a temperaturas por debajo de los 200 °C. El medio de reacción contiene una fuente de átomos T o átomos de estructura como el silicio y el aluminio, en el caso de la zeolita Y. El aluminato sódico suele ser la fuente de aluminio mientras que el silicio tiene diferentes precursores como la sílice, el silicato sódico o el tetraetoxisilano TEOS. Además, se debe integrar a la mezcla una fuente de agentes mineralizantes, un catión inorgánico y/o diferentes especies orgánicas y finalmente, un solvente que es comúnmente agua [29]. El catión y las especies orgánicas cumplen la función de molde, alrededor de los cuales se pueden conformar diferentes estructuras llamadas zeolitas.

Para facilitar la formación de la fase Y deseada se suele añadir un licor con nanosemillas de FAU o con un agente director de estructura. El efecto *template* de éstos es crucial para mejorar el rendimiento de la reacción. La síntesis culmina con la formación de cristales de zeolita M-Y, donde M es el metal alcalino o alcalinotérreo usado como agente básico. Tanto a nivel industrial como a escala laboratorio este procedimiento produce la zeolita con una relación Si/Al cercana a 2,55 [29].

### 1.4.2 Capacidad de intercambio iónico y acidez

Como ya se hizo una breve mención en el inicio de la sección 1.4, cuando los átomos T corresponden a átomos de aluminio, estos dotan a la superficie de una carga negativa ofrecida por la diferencia entre su número de oxidación (+3) y el número de coordinación que tiene gracias a la estructura (4). Esta carga negativa es compensada con cationes mono y divalentes como el sodio, el amonio, el potasio o el calcio, los cuales no se encuentran haciendo parte de la red cristalina, y son los responsables de brindar a la zeolita la capacidad de intercambio iónico. Cuando la carga es compensada por un protón, el sitio es considerado un ácido Brønsted (SAB) [9].

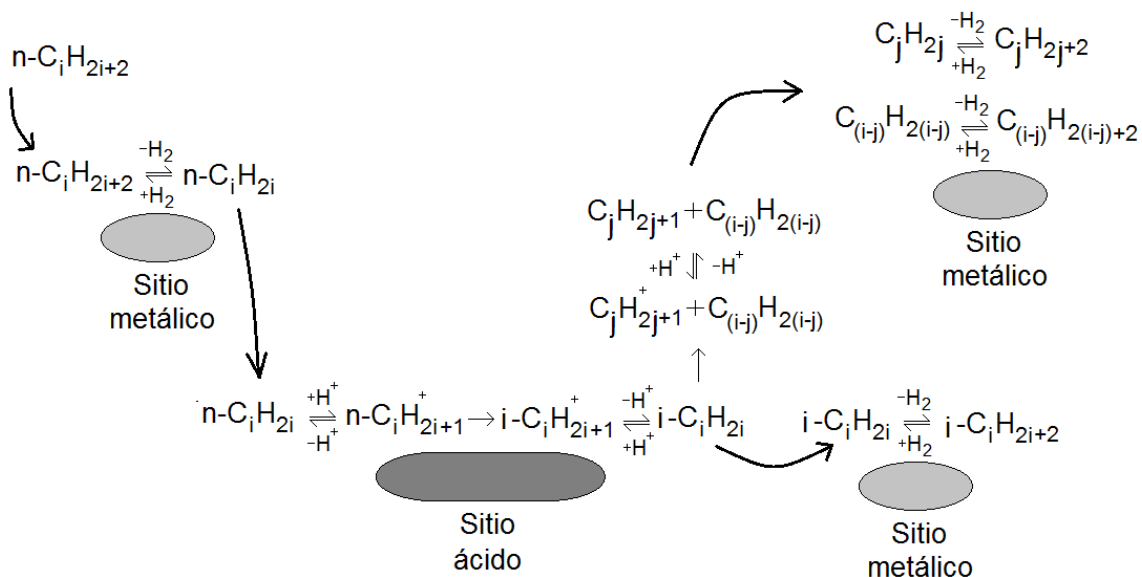


**Figura 1.5** Intercambio iónico en la superficie de la zeolita.

La actividad del catalizador está definida por tres factores principales. El primero es la *densidad de sitios activos*, que hace referencia al número de SAB presentes en una determinada cantidad de material. El siguiente factor es la *fortaleza ácida* atribuida a un grupo determinado de sitios activos, que es medida en términos del cambio de energía debido a los procesos de absorción/desorción con moléculas sonda de naturaleza básica [30]. Por último, se encuentra la *accesibilidad*, relacionada con la facilidad que tienen los compuestos para difundirse a través de los poros hasta los sitios activos, la cual dependerá directamente del tamaño de las moléculas involucradas en el proceso.

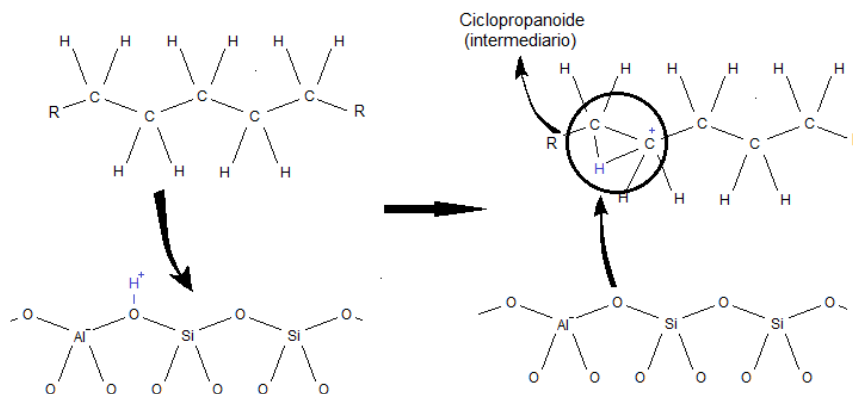
### 1.4.3 Mecanismo de reacción del hidrorrompimiento

El mecanismo clásico de hidrorrompimiento se presenta en la figura 1.6. En primer lugar, el alcano es absorbido en un sitio metálico donde ocurre un proceso de deshidrogenación, la olefina producida viaja al sitio metálico donde se pueden presentar 3 escenarios; en el primero la olefina es isomerizada y liberada para su posterior hidrogenación en un sitio metálico. En el segundo la olefina es isomerizada, craqueada y posteriormente son saturados los productos en un sitio metálico. Cabe resaltar que, dependiendo de factores como la fortaleza del sitio ácido, es posible que ocurran más procesos de ruptura. En el tercer caso, la acidez del sitio es tan elevada, que se presentan reacciones de coquización. La deposición de coque es un fenómeno que debe ser evitado, pues repercute en una desactivación del catalizador, las cual será explicada con más detalles en la sección 1.4.6.



**Figura 1.6** Esquema de reacciones de hidrorrompimiento cuando es usado un catalizador bifuncional en una reacción con parafinas (Adaptación hecha por el autor [31][32]).

Más específicamente, en la reacción de isomerización, el hidrocarburo hace las veces de base, reorganizándose para aceptar el protón del sitio ácido. Haag y Dessau [33] proponen que mientras se da la reacción, el carbono aceptador del protón forma brevemente una especie pentacoordinada (formación de una estructura *ciclopropanoide* donde los carbonos tienen 5 uniones).



**Figura 1.7** Mecanismo de interacción entre la superficie del catalizador y el hidrocarburo [33].

El proceso subsiguiente depende de la naturaleza del hidrocarburo y de las condiciones de reacción. Por ejemplo, las cadenas lineales tienden a formar isómeros, mientras que las parafinas ramificadas tienden a romperse. Por otra parte, los compuestos aromáticos suelen ser primero hidrogenados, y es en su forma hidrogenada (naftenos), que se rompen o isomerizan. Otro factor importante en el proceso de hidrorrompimiento es la temperatura;

las reacciones de ruptura son endotérmicas, entre más elevada sea esta, más eventos de ruptura se presentan. A temperaturas elevadas no es necesario el uso de hidrógeno para que se desarrolle la reacción de ruptura (cracking térmico) [33].

Otros autores han considerado que la reacción de hidrogenación toma lugar en los sitios ácidos por *spillover* de hidrógeno [34] [35]. En el *spillover* de hidrógeno se asume que las moléculas de hidrógeno son separadas en los sitios metálicos, y posteriormente migran sobre el soporte ácido, hasta el sitio donde está absorbido el hidrocarburo donde sucede la hidrogenación [35].

#### 1.4.4 Zeolitas USY modificadas

Hasta este punto se mencionaron algunos conceptos básicos relacionados con la síntesis de la zeolita y la catálisis ácida. Sin embargo, la zeolita que se obtiene por la síntesis mencionada en la sección 1.4.1 se encuentra en su forma sódica, es decir, el catión encargado de compensar la carga negativa de la zeolita es el sodio. Dicho catión debe ser intercambiado por protones, pues son estos los que presentan la actividad catalítica. No obstante, el intercambio de sodio no es suficiente para el uso de este material como catalizador de hidrorrompimiento, ya que el alto contenido de aluminio dota a la estructura de inestabilidad térmica. Esto se debe a que la unión Al-O-Si es más débil que la unión Si-O-Si, por lo tanto, a temperaturas elevadas la primera es inestable y tiende a romperse. La ultraestabilización consiste en someter a la zeolita a procesos de remoción de aluminio presente en la red cristalina mediante tratamiento con vapor de agua. A pesar de que la ultraestabilización es un proceso donde se aumenta el tamaño de los poros, parte del material removido queda remanente en ellos (conocido como material amorfo o material extra red, por no hacer parte de la estructura cristalina), lo que genera problemas de transporte intrapartícula [9].

La modificación a la zeolita USY está enfocada en la remoción del material amorfo, por medio agentes externos como lavados ácidos y básicos, el uso de vapor de agua (*steaming*), y el control de la temperatura en cada uno de los diferentes procesos [36].

#### 1.4.5 La serie comercial Zeolyst

Zeolyst International es una compañía que ofrece catalizadores y absorbentes a base de zeolitas. Entre sus productos se encuentra la zeolita Y en diferentes presentaciones. A la serie de zeolitas tipo Faujasita, le llaman "Standard"[37]. Esta serie cuenta con diferentes características en términos de área superficial, contenido de sodio, y relación molar silicio/aluminio. A continuación, se presentan los valores reportados por la página oficial de la empresa.



**Tabla 1.2** Propiedades generales de las zeolitas de la serie comercial Zeolyst presentadas por la página oficial [37].

Nombre	Relación molar SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Catión compensante de carga	Na <sub>2</sub> O (p/p%)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
CBV100	5,1	Sodio	13,0	900
CBV300	5,1	Amonio	2,8	925
CBV400	5,1	Hidrógeno	2,8	730
CBV500	5,2	Amonio	0,2	750
CBV600	5,2	Hidrógeno	0,2	660
CBV712	12	Amonio	0,05	730
CBV720	30	Hidrógeno	0,03	780
CBV760	60	Hidrógeno	0,03	720
CBV780	80	Hidrógeno	0,03	780
CBV901	80	Hidrógeno	0,3	700

La zeolita CBV100 tiene la composición típica de la zeolita sódica que se obtiene por los métodos convencionales de síntesis. Esta zeolita es conocida como zeolita Na-Y por ser el sodio el catión responsable de compensar la carga del material, como se hizo mención en la sección 1.4.1. La zeolita CBV400 es el resultado del intercambio iónico de los cationes sodio por protones, lo que da como resultado a la zeolita H-Y. Cabe resaltar que la remoción de sodio no es total, y aún se encuentra una pequeña cantidad en los poros del material. La CBV500 y la CBV600 son las primeras zeolitas ultraestabilizadas, las cuales han atravesado un primer proceso de *steaming*. Hasta este punto el área superficial de la zeolita ha disminuido debido a que los diferentes tratamientos a los que se ha sometido han ido destruyendo parte de la red cristalina. Sin embargo, las zeolitas encontradas posteriormente tienen mayor área superficial, esto se debe a que han sido modificadas removiendo el material ocluido como es el caso de la zeolita CBV720. La zeolita CBV780 ha sufrido un segundo tratamiento con *steaming* y una posterior remoción del material amorfo [38]. Dado que las zeolitas CBV600, CBV720 y CBV780 presentan importantes diferencias en las propiedades texturales, acidez y accesibilidad (en términos de volumen de poro), estas fueron escogidas para hacer el estudio del test catalítico.

A continuación, se listan algunas propiedades de las zeolitas seleccionadas, las cuales fueron caracterizadas por integrantes del grupo de catálisis heterogénea (LCH). También se listan las propiedades de la zeolita Y, pues se consideran importantes para hacer el contraste de los valores.

**Tabla 1.3** Características principales de algunas zeolitas de la serie comercial Zeolyst.

Propiedades estructurales			
Zeolita	Vol. <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Vol. <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Acidez iPA (mmol/g)
(Zeolita Y) CBV 400	0,02	0,35	1,64
CBV 600	0,09	0,22	0,78
CBV 720	0,20	0,29	0,55
CBV 780	0,24	0,27	0,13

El fundamento teórico de las técnicas de caracterización presentadas en este trabajo se encuentra brevemente explicado en el anexo I de este documento, como la técnica NLFDT para la interpretación de los datos de sorptometría. Los métodos implementados fueron la quimisorción de isopropilamina, la cual indica el número de sitios Brønsted en el sólido y la fisisorción de nitrógeno, útil para determinar el volumen y el área superficial de los poros.

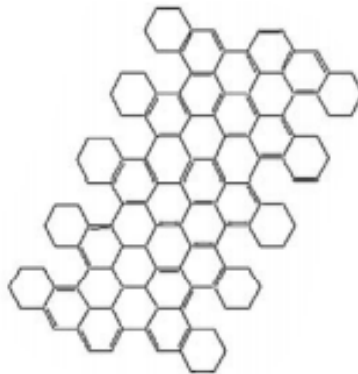
#### 1.4.6 Desactivación del catalizador

La desactivación del catalizador es la pérdida de la actividad catalítica de una superficie, cuyo origen puede ser físico o químico. En ocasiones la disminución de la actividad es muy rápida, en el orden de segundos, como es el caso de los catalizadores de *fluid catalytic cracking* (FCC). En otros procesos, la desactivación es tan lenta que la regeneración o sustitución del catalizador sólo es necesaria después varios meses o años de utilización.

Dicha desactivación hace necesaria la implementación de procesos de regeneración o simplemente, la sustitución completa del catalizador. Cuando la desactivación es causada por una deposición y/o un bloqueo físico de la superficie, el proceso se suele conocer como taponamiento. Por otra parte, si la superficie del catalizador se modifica lentamente por quimisorción en los sitios activos de sustancias que no se separan fácilmente, el proceso se suele denominar envenenamiento. La restauración de la actividad, cuando es posible, se denomina reactivación [6][39].

##### ▪ Deposición de coque

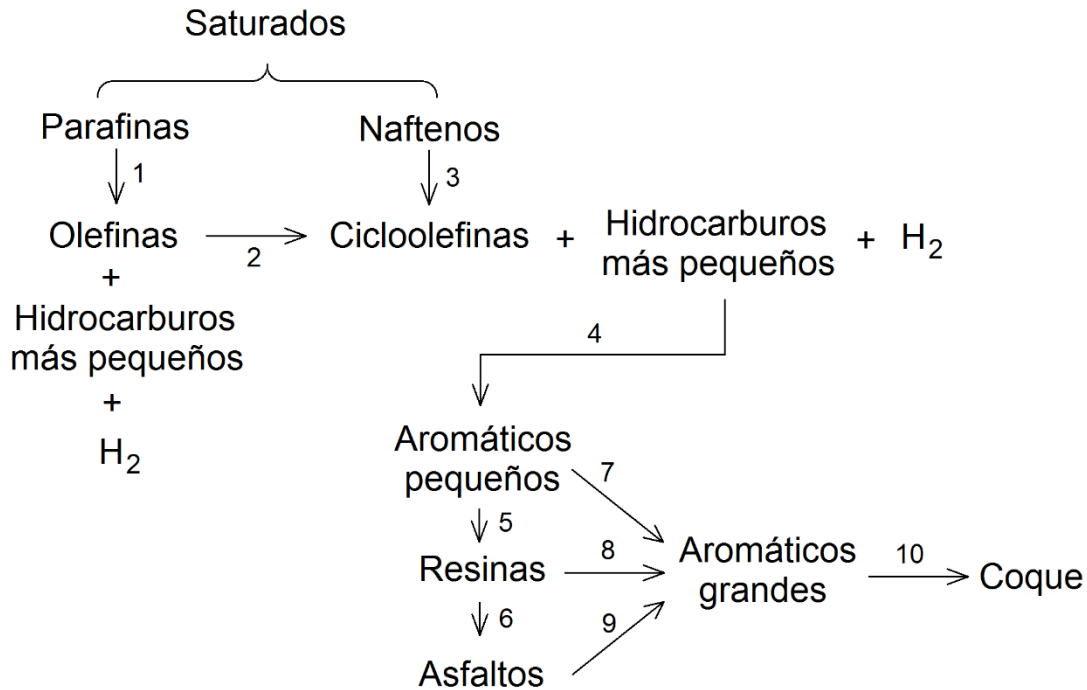
El coque es un aglomerado de anillos orgánicos. Estos anillos tienden a volverse aromáticos conforme se desarrolla la reacción. En la figura 1.8 se puede ver un modelo propuesto por Guichard et al. [40].



**Figura 1.8** Posible estructura de coque (figura tomada de [40]).

Cabe resaltar que el mecanismo de producción de coque se da a partir de procesos de polimerización de aromáticos en la superficie del catalizador, los cuales se aglomeran y forman el coque. Cuando los hidrocarburos de partida son compuestos saturados, la formación del coque se hace más lenta, debido a la cantidad de pasos intermedios, los cuales se encuentran esquematizados en la figura 1.9.

La deposición de coque sobre la superficie del catalizador ocurre en 3 etapas. La primera es una etapa de formación rápida de coque. Se estima que una tercera parte del volumen de poro es obstruido en esta etapa y la actividad decrece rápidamente. En la segunda etapa de desactivación, la deposición de coque disminuye y se alcanza un estado estable. En la tercera etapa la deposición de coque aumenta nuevamente lo que disminuye casi en su totalidad la actividad del catalizador [41][42].



**Figura 1.9** Secuencia para la formación del coque (Adaptada de [43]).

#### ▪ Absorción de azufre

Todos los procesos catalíticos donde se emplean metales nobles son envenenados por compuestos azufrados. El mecanismo del azufre incluye una fuerte absorción sobre los sitios metálicos del catalizador, lo que disminuye el área superficial disponible para desarrollar la catálisis. Más específicamente en el caso del platino, se ha evidenciado que los enlaces formados entre este último y el azufre son muy fuertes, aumentando el tamaño de los clústeres del metal, lo que a su vez disminuye su área disponible para hacer catálisis [6][44].

#### ▪ Adsorción de nitrógeno

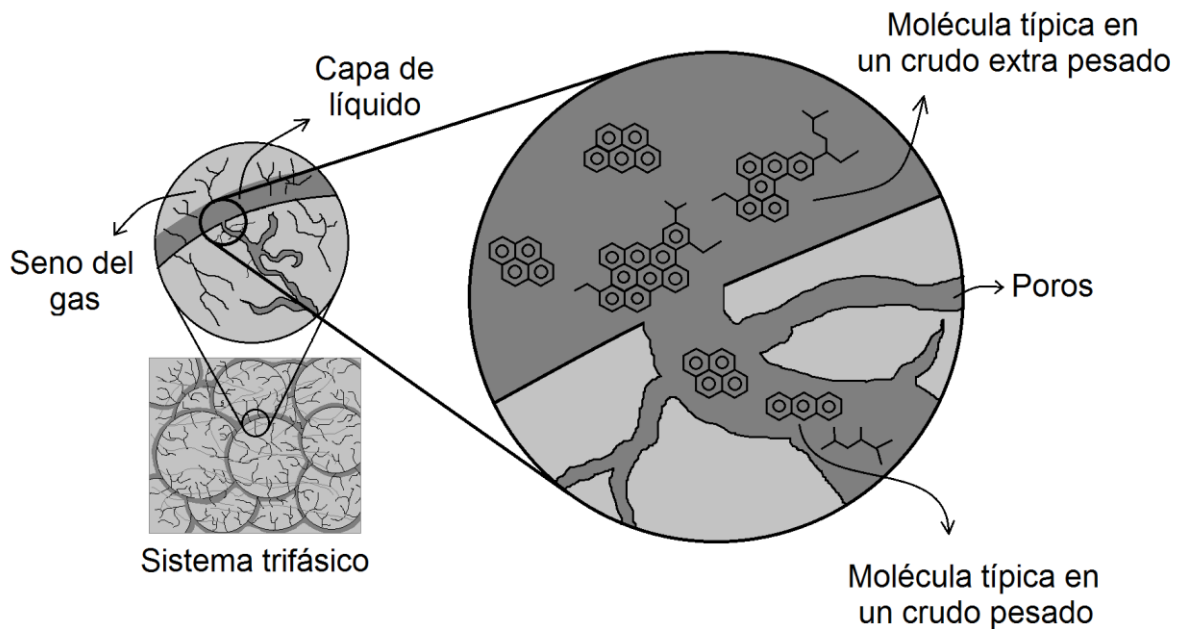
Los compuestos nitrogenados son el veneno más común en los procesos de hidrotratamiento, dada su fuerte adsorción en los sitios ácidos. Esto se debe a la naturaleza básica de dichos compuestos, la cual los hace muy afines tanto a sitios Brønsted de la zeolita [45]. Por su parte, Sau reporta un trabajo en el que determinaron que los efectos inhibidores de los compuestos nitrogenados donde concluyeron que estos pueden afectar al catalizador desde concentraciones de 5 ppm [46].

## 1.5 Trickle Bed Reactor – Hidrodinámica y fenómenos de transporte en reacciones trifásicas

El término Trickle Bed Reactor (TBR) es utilizado para referirse a reactores donde la fase líquida y la fase gaseosa fluyen en la misma dirección, a través de un lecho catalítico donde se lleva a cabo la reacción [47]. Los TBR son usados en diferentes procesos químicos, pero prima su uso en aplicaciones de la industria del petróleo, como la *hidrodesulfuración* (HDS), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesnitrificación (HDN), hidrorrompimiento (HC) e hidrotratamiento (HT), entre otros [47][48].

### 1.5.1 Pasos de una reacción heterogénea de 3 fases

Para entender los fenómenos hidrodinámicos de los TBR, es importante destacar algunos conceptos fundamentales acerca del transporte de materia en reacciones donde coexisten tres fases: una gaseosa, una líquida y una sólida (catalizador). Aquí, el líquido se esparce sobre la superficie del catalizador y el gas pasa a través de la fracción restante [49]; es posible identificar 7 pasos consecutivos los cuales se enlistan a continuación, y son esquematizados en el *diagrama 3*:



Adaptación hecha por el Autor

**Figura 1.10** Sistema trifásico al interior de un reactor con catalizador sólido [49][50].

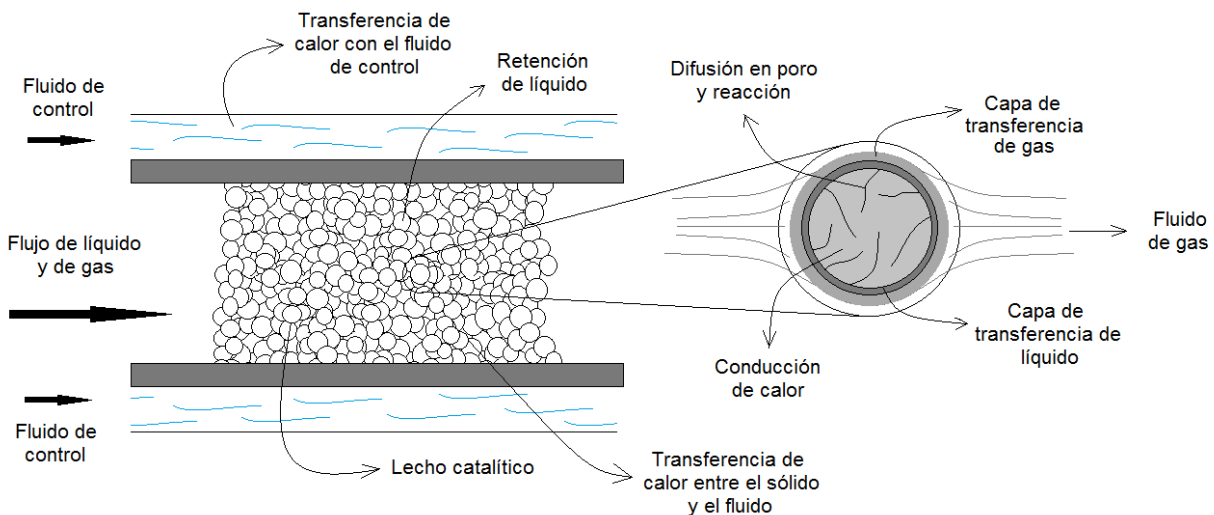
1. Difusión de los reactivos de la fase gaseosa ( $C_{ig}$ ) y la fase líquida ( $C_{il}$ ) hasta la superficie del catalizador (transporte convectivo).

2. Difusión de los reactivos a través de los poros hasta los sitios activos (difusión intrapartícula).
3. Adsorción de los reactivos sobre los sitios activos.
4. Reacción química.
5. Desorción de los reactivos de los sitios activos.
6. Difusión de los productos ( $C_{ip}$ ) a través de los poros hasta la superficie del catalizador (difusión intrapartícula).
7. Difusión de los productos hasta el seno del fluido (transporte convectivo).

Es importante reconocer que, dependiendo del sistema, uno de los 7 pasos limita la reacción. Por ejemplo, cuando se presentan coeficientes de convección elevados (grandes números de Reynolds), los pasos limitantes se encuentran en la reacción o en la difusión intrapartícula [49].

### 1.5.2 Propiedades hidrodinámicas de los TBR

Debido a su amplio campo de aplicación, los grandes cantidades de materia prima que permite procesar y su fácil diseño, los aspectos teóricos y fenomenológicos de los TBR han sido estudiados, por más de 30 años, buscando optimizar el proceso a través del control de las condiciones de flujo, que permiten mejorar la interacción entre las tres fases presentes [50].



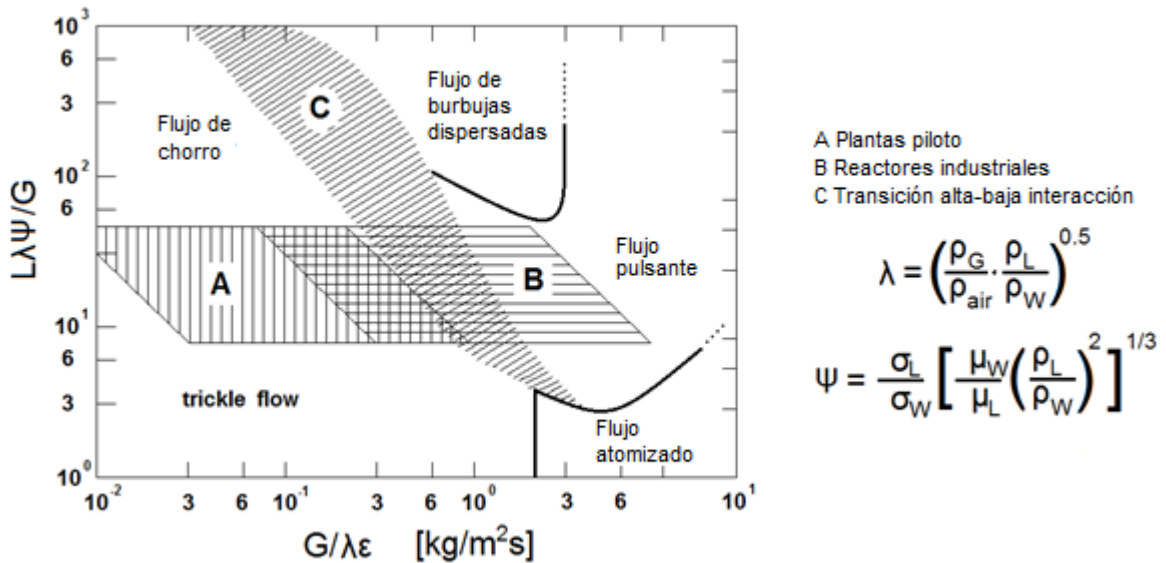
Adaptación hecha por el Autor

**Figura 1.11** Ilustración de diferentes tipos de fenómenos de transportes a diferentes escalas en un reactor empacado [51].

Al interior de un TBR ocurren varios fenómenos hidrodinámicos que deben ser tenidos en cuenta para el buen rendimiento del equipo. Fenómenos como el *hold up* o retención, la

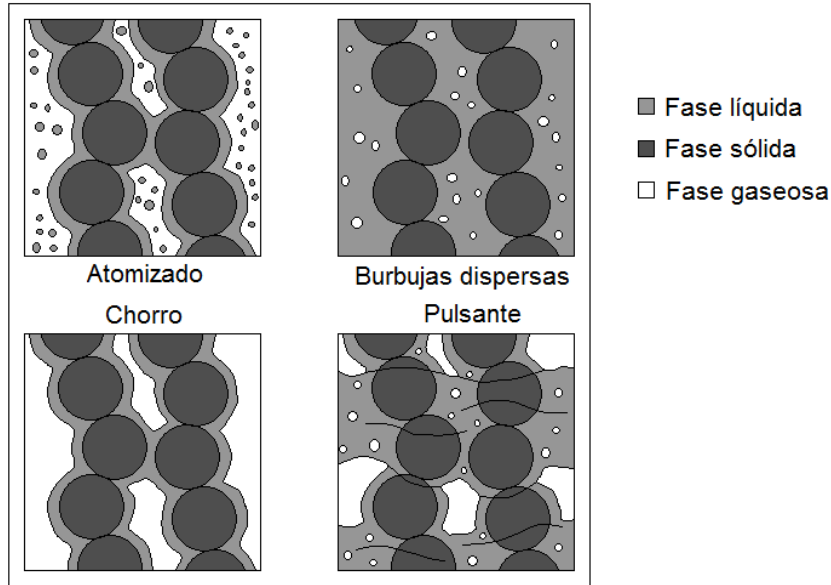
adsorción y la absorción, la caída de presión, la transferencia de masa, y los calores de adsorción, dependen de las propiedades de las especies químicas involucradas, de la naturaleza del catalizador, e incluso de las velocidades de flujo del gas y del líquido. La hidrodinámica también depende de aspectos de diseño del reactor como el diámetro interno, la longitud del lecho y el tamaño de partícula [51].

La importancia de estos fenómenos se determina según el caso de estudio. Por ejemplo, para evaluar características como la accesibilidad, la dispersión o el tamaño de pellet de un determinado catalizador, es importante conocer primero los fenómenos intrínsecos al tipo de reactor que se utilice.



**Gráfica 1.1** Regímenes hidrodinámicos de la mezcla agua-aire, para diferentes condiciones de flujo (traducida al español y traída sin permiso de [50]).

Charpentier y Favier [52] reportaron un estudio en el que se trabajó con diferentes flujos de gas y de líquido, y encontraron que existen diferentes regímenes hidrodinámicos con características bastante particulares, las cuales pueden ser las adecuadas según sea el caso de aplicación. En la gráfica 1.1 se explicitan las zonas donde se desarrolla cada uno de los regímenes (tipo chorro, burbujas dispersas, pulsante y atomizado) donde  $\rho$  es la densidad,  $\sigma$  es la tensión superficial y  $\mu$  es la viscosidad tanto del líquido como del gas. Por su parte,  $G$  y  $L$  son el flux másico de la fase gaseosa y de la líquida, respectivamente. En la figura 1.12 se hace una representación de lo que sucede en cada uno de las zonas presentadas en la gráfica 1.1.



**Figura 1.12** Interpretación gráfica de los diferentes regímenes (adaptada de la descripción hecha en [53]).

Sin embargo, se presenta la gráfica 1.1 con un fin más de tipo ilustrativo que como herramienta para la determinación del régimen hidrodinámico de cualquier sistema, pues está construida con datos específicos de la mezcla aire agua a presiones y temperaturas bajas, y la extrapolación no resulta adecuada. Para el estudio de estos sistemas se implementan herramientas como la dinámica de fluidos computacional (CFD por sus siglas en inglés), la cual utiliza modelos matemáticos y métodos numéricos que ayudan a predecir el comportamiento hidrodinámico del sistema.

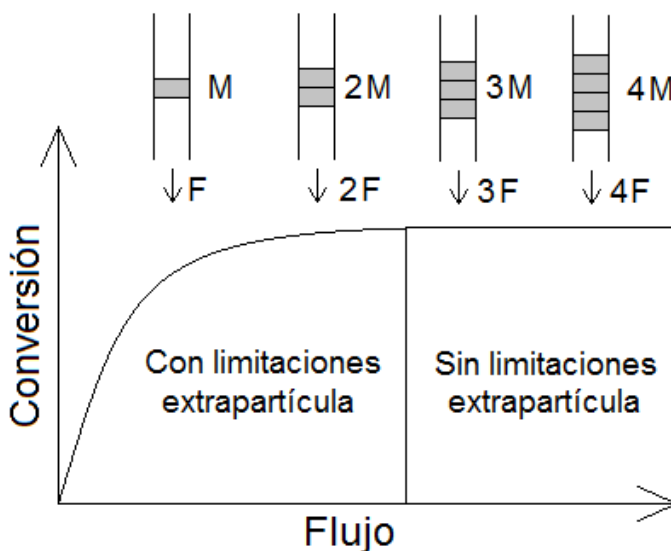
Entonces, cuando la observación de los regímenes hidrodinámicos en tiempo real se hace imposible, y existen limitaciones en términos de tecnología para conocer la verdadera hidrodinámica del sistema, Perego [11] recomienda las siguientes heurísticas en orden de asegurar las condiciones correctas de mojado del catalizador, las cuales se listan a continuación:

- a- La longitud del lecho catalítico debe ser por lo menos 100 veces mayor que el diámetro de partícula, para evitar efectos de retromezcla.
- b- La relación entre el diámetro del lecho y el diámetro de partícula debe ser al menos de 25, para evitar efectos de caminos preferenciales.

Asimismo, Perego también plantea un experimento a fin de garantizar que la reacción esté ligada únicamente a las limitaciones de transporte intrapartícula (relacionadas estrechamente con el grado de porosidad), y de los procesos de absorción/desorción de las moléculas sobre los sitios activos, y no a problemas convectivos externos. El experimento se basa en la asunción de que en ausencia de limitaciones de transporte



convectivos, la conversión a un determinado tiempo espacial debe ser independiente de la velocidad lineal a través del lecho. Para mejor entendimiento se tiene la gráfica 1.2.



**Gráfica 1.2** Representación gráfica del experimento para la determinación de la ausencia de limitaciones de transporte convectivo (adaptación por el autor de [11]).

Si se mantiene constante el tiempo de contacto, en teoría, la conversión de las reacciones llevadas a cabo con diferentes flujos debería ser la misma. Sin embargo, a flujos muy pequeños se presentan problemas difusivos externos debido a la baja turbulencia del sistema, lo que hace que se presenten gradientes de concentración y temperatura al exterior del catalizador, disminuyendo la conversión de la reacción.

## 1.6 La caracterización del punto de ebullición en fracciones del petróleo

La técnica analítica de separación y caracterización más ampliamente utilizada en la industria del petróleo y en la industria química en general es la destilación. Esto es cierto, especialmente en todos los procesos de producción de combustibles líquidos, incluyendo combustibles derivados de carbón. Además, resulta atractiva al permitir relacionar la actividad de los catalizadores utilizados durante el hidrorrompimiento, con los cambios en la volatilidad entre el reactivo y el producto; los catalizadores más activos producirán los compuestos con menor punto de ebullición.

Para diseñar y operar una destilación confiable, se requiere el conocimiento de la distribución de puntos de ebullición del material. Entendiendo la importancia de dicha separación, ASTM ha diseñado métodos de destilación simple, los cuales se encuentran explicados en las normas D86-11b, D1160-99. Cuando se cuenta con cantidades pequeñas de hidrocarburo, se utiliza un método cromatográfico llamado destilación simulada; este

método toma menos tiempo y se encuentra explicado en la norma D2887-04. Es necesario hacer calibraciones con sustancias conocidas, pues la temperatura a la que son obtenidos los compuestos no es necesariamente la temperatura de ebullición, ya que esta se ve afectada por los efectos de la columna sobre el compuesto estudiado [54].

Como alternativa apareció la implementación del análisis termogravimétrico (TGA); en él se analiza la masa de una pequeña muestra (la cantidad varía de equipo a equipo, pero típicamente se encuentra en el orden de los miligramos), cuando es sometida a cambios de temperatura. Se suelen usar atmósferas de gases inertes que eviten reacciones colaterales, sin embargo, como se mostrará a continuación, también es posible trabajar bajo atmósferas de gases no inertes como el oxígeno; esto depende de cada proceso y de la información que se plantea obtener del experimento.

### 1.6.1 Destilación simple

El primero se trata del método estándar para la destilación de productos de petróleo a presión atmosférica. Este método consta de un equipo típico de laboratorio para destilación. El método determina cuantitativamente el rango de destilación [55].

Consiste en la realización de una destilación simple y la separación en fracciones, en función de sus diferentes puntos de ebullición. Dado que los rangos de temperatura que se encuentran definidos para los diferentes productos del petróleo (gasolina, diesel, keroseno etc), se encuentran definidos a presión de una atmósfera (760 mmHg), es necesario corregir la temperatura calculada a la presión de Bogotá (560 mmHg), utilizando la ecuación 1.1, descrita en la norma D1160:

**Ecuación 1.1** Corrección de la temperatura de ebullición a presión de una atmósfera

$$AET = \frac{748.1A}{\left(\frac{1}{T + 273.1}\right) + 0.3861A - 0.00051606} - 273$$

Donde AET es la temperatura de ebullición a presión de 1 atmósfera, T es la temperatura de ebullición a la presión de trabajo (565 mmHg) y A es una constante que se calcula con la ecuación 1.2:

**Ecuación 1.2** Cálculo de la constante para la ecuación 1.1

$$A = \frac{5.143222 - 0.972546 \log_{10} P}{2579.329 - 95.76 \log_{10} P}$$

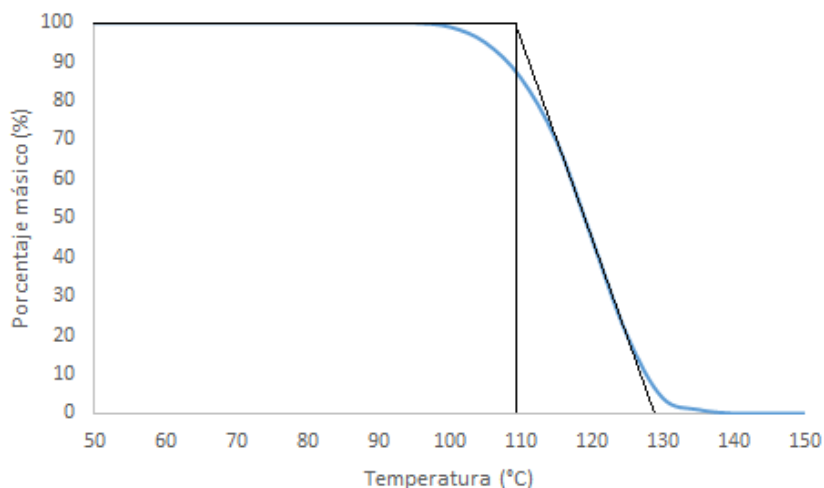
Donde P es la presión de trabajo en unidades de kPa. De esta manera es posible relacionar las fracciones obtenidas con los rangos de temperatura reportados en la literatura.

## 1.6.2 Termogravimetría en atmósfera inerte (gas N<sub>2</sub>)

La termogravimetría es una técnica con la cual se miden los cambios de masa que experimenta una muestra, cuando esta es sometida a una tasa de calentamiento determinada. La idea es relacionar dichos cambios en la masa, con los diferentes fenómenos químicos y físicos que experimenta la muestra, para una determinada temperatura.

A fin de determinar la composición de mezclas de hidrocarburos, una de las configuraciones en que se emplea la técnica de TGA es en atmósfera de N<sub>2</sub>. El nitrógeno cumple con dos características importantes en el proceso, la primera es su baja reactividad a las temperaturas de operación (temperatura ambiente hasta 500 °C), la otra es su bajo costo.

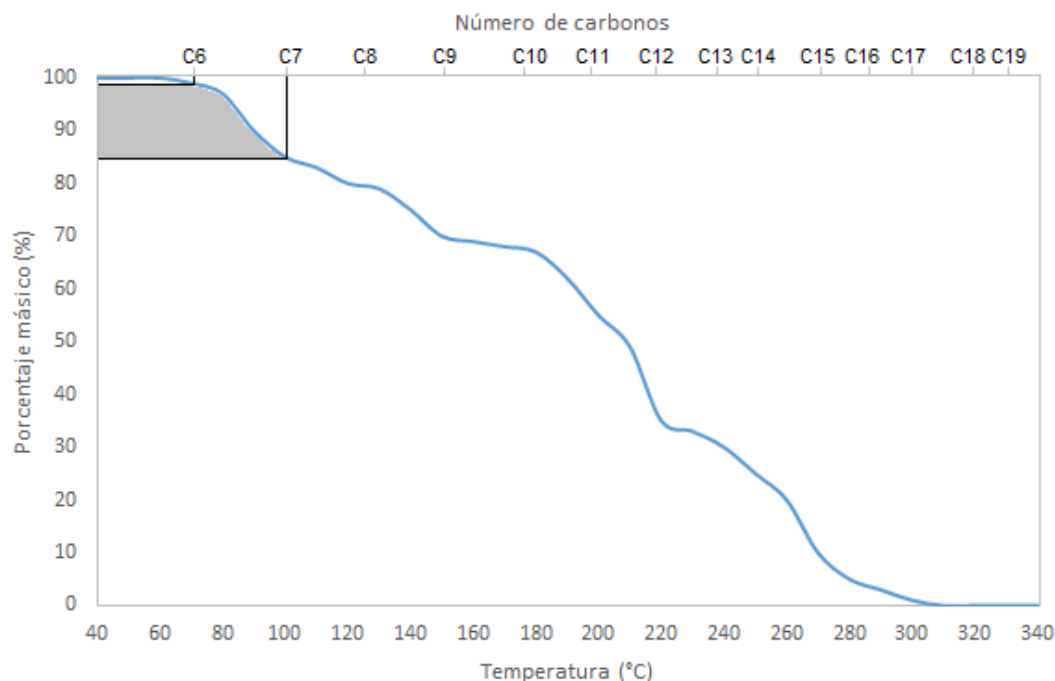
El método se ajusta mediante el uso de moléculas patrón que presuntamente se encuentran en la mezcla original, y cuyas temperaturas de ebullición se encuentren en el rango de temperatura en el que se va a operar el equipo. Para determinar el punto de ebullición de un compuesto puro, se tiene la gráfica 1.3 como ejemplo.



**Gráfica 1.3** Termograma típico para la evaporación de una sustancia (la gráfica no corresponde a datos experimentales reales, y solo busca facilitar la interpretación).

Como se muestra en la gráfica 1.2, se debe hallar la recta tangente de la evaporación, y el punto donde esta se encuentra con la recta horizontal que tiene origen en el 100% de la masa, se considera la temperatura real de ebullición. Para este ejemplo, el punto de ebullición corresponde a 110 °C [56][57][58]. Es importante tener más muestras patrón para hacer la relación con la composición de forma más precisa. En la gráfica 1.3 se muestra otro ejemplo de un termograma, pero en esta ocasión de una mezcla de muchos compuestos. En la parte de arriba de la gráfica se encuentra una escala con los diferentes compuestos a los que se le calculó la temperatura por el método anteriormente expuesto; el número está relacionado con la cantidad de carbonos presentes en cada una de las

moléculas. El objetivo es relacionar la composición de la mezcla con la composición, por medio de la relación con los puntos de ebullición de las muestras patrón analizadas.



**Gráfica 1.4** Termograma típico para la evaporación de una mezcla (la gráfica no corresponde a datos experimentales reales, y solo busca facilitar la interpretación).

Para este ejemplo en concreto, el porcentaje másico de compuestos con un número de carbonos entre 6 y 7, es aproximadamente del 14%. Así mismo se calculan las composiciones para los diferentes números de carbono.

En la literatura se encontraron algunas condiciones de operación, las cuales son reportadas a continuación [56][57][58][59]:

Flujo de gas: 50 a 100 mL/min

Rampa: 2 a 20 °C/min

Masa de muestra: 5 a 20 mg

## 2. Diseño, construcción y puesta en marcha de un Trickle Bed Reactor (TBR)

En el presente capítulo se presenta de forma detallada el reactor construido y utilizado para realizar los experimentos de hidrorrompimiento. Se mostrará el diagrama general del proceso y posteriormente se tratarán con detalle las zonas que lo constituyen (zonas de almacenamiento, reacción, separación y muestreo). Al final del capítulo se describen los procedimientos necesarios para ponerlo en marcha, incluyendo las pruebas de estanqueidad, la determinación de la zona isotérmica, y las consideraciones para tener en cuenta en caso de que se presenten fallas durante su operación.

### 2.1 Descripción general del proceso

Las tres secciones principales del equipo son la sección de almacenamiento de reactivos, la sección de reacción y la sección de separación y muestreo. Aunque la configuración y el esquema general del proceso han sufrido bastantes cambios a lo largo de la investigación, en la figura 2.1 se esquematiza el más actualizado de todos.

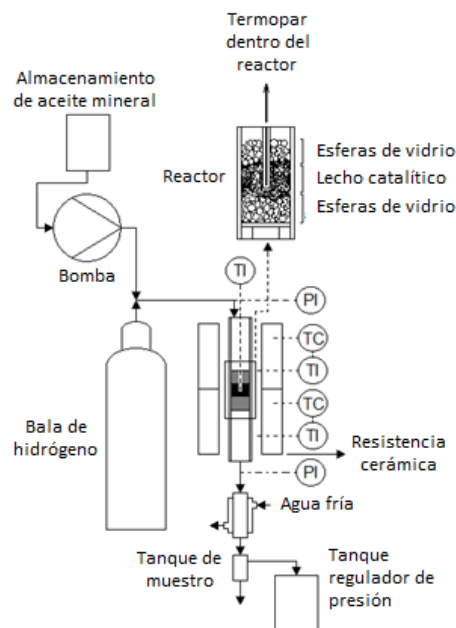


Figura 2.1 Esquema general del equipo para el desarrollo de reacciones trifásicas.

Los reactivos se encuentran almacenados en recipientes desde donde son enviados hacia la zona reactiva. Es importante que las dos corrientes se encuentren antes de su llegada al lecho catalítico, para proveer un mezclado homogéneo que disminuya los problemas de transporte entre las fases. La nueva corriente (mezcla líquida y gaseosa) ingresa a la zona reactiva donde se encuentra con el catalizador y se da inicio a la reacción.

Este reactor funciona como un reactor continuo, a pesar de que el hidrógeno se encuentra estancado en el interior del equipo. Esto se debe a que en las reacciones de hidrorrompimiento, las condiciones extremas de presión de hidrógeno aseguran las cantidades necesarias para que este reactivo siempre se encuentre en exceso, por lo que el paso limitante de la reacción es el número de sitios activos accesibles, y no la disponibilidad de hidrógeno en el medio [60][61]. Es por esto que basta con garantizar un flujo constante de hidrocarburo hasta el lecho catalítico para que se desarrolle un proceso continuo que permita alcanzar un estado estable.

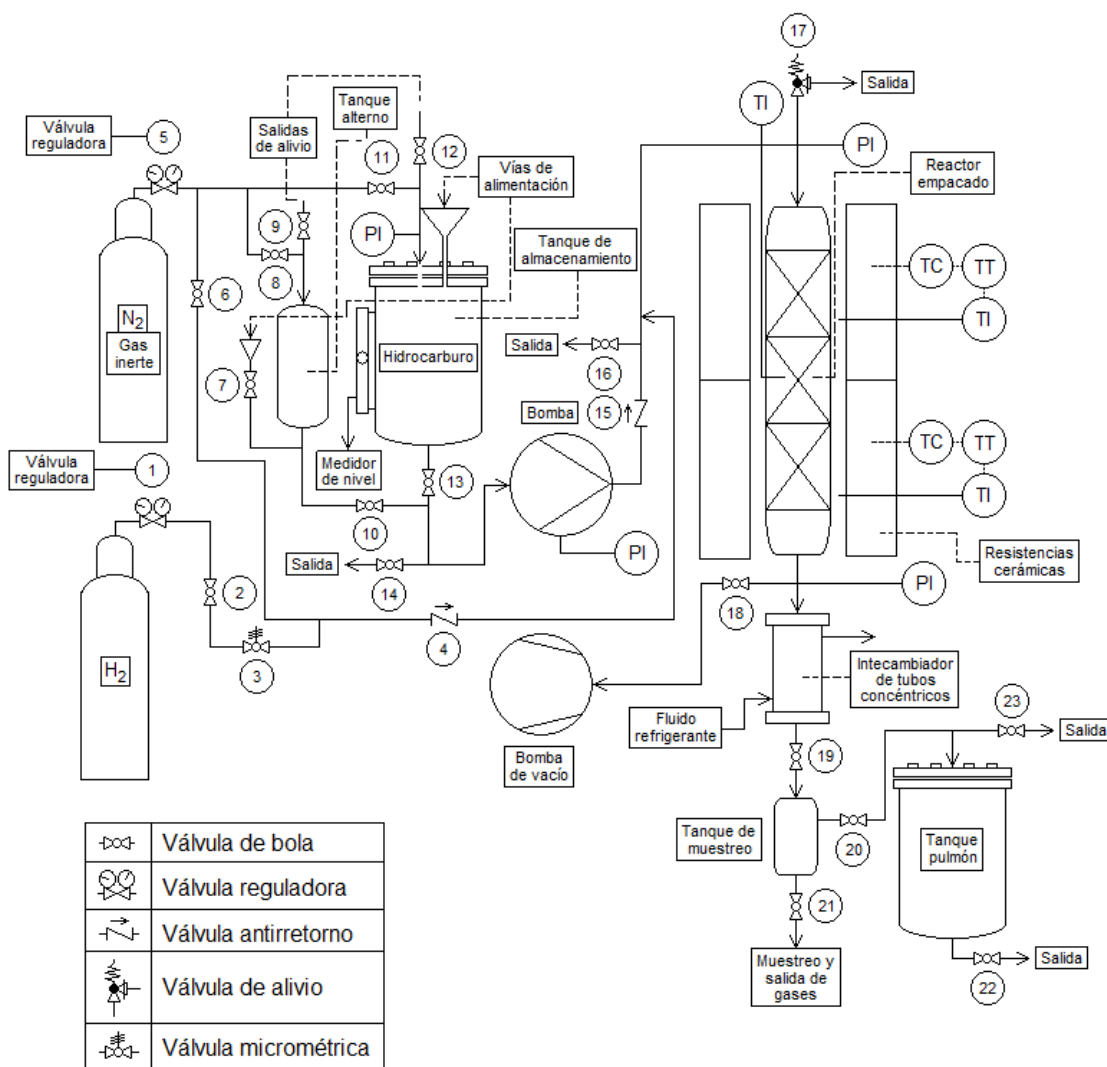
Más adelante el producto, que continúa siendo una mezcla bifásica con una composición diferente (hidrocarburos líquidos de menor peso molecular, hidrocarburos gaseosos producto de la reacción, e hidrógeno que no reaccionó), se separa con ayuda de un sistema de refrigeración que busca condensar los hidrocarburos más livianos y conformar una fase líquida que contenga todos los productos de la reacción. Finalmente, a través del muestreo, el cual se realiza una vez por hora, se obtiene la mezcla de hidrocarburos que es separada del hidrógeno en lo que sería una unidad flash, debido al cambio súbito en la presión de los componentes. El hidrógeno y los hidrocarburos más volátiles no se recuperan, y salen en forma de gas. Parte de líquido procesado, en promedio cerca del 13% del volumen, fue obtenido más adelante, en el tanque pulmón (el cual será explicado con más detalle en la sección 2.2.3). Por este motivo, en la sección de perspectivas se proponen ciertas mejoras al proceso, entre las cuales se encuentra la integración de un sistema de reducción de neblina.

## 2.2 Descripción detallada del equipo

En la figura 2.2 se muestra el diagrama P&ID (*piping and instrumentation diagram*) del equipo. Para la operación del reactor en primer lugar se debe situar el hidrocarburo en el tanque de almacenamiento. Este tanque cuenta con una mirilla de vidrio lateral para hacer seguimiento al nivel del hidrocarburo. El líquido llega a la bomba por efecto de la gravedad y es enviado a través de las tuberías; más adelante se encuentra con el hidrógeno y desde allí las dos fases llegan al reactor. El hidrógeno se encuentra en un cilindro a alta presión (típicamente mayor a 100 bar). La válvula reguladora situada en la cabeza de la bala hace las veces de controlador (estrictamente hablando, su trabajo es entregar el hidrógeno a la presión que se le fije, pero si la presión del sistema es mayor a la presión de entrega de la válvula, esta no permite la salida del gas) (zona 1).

Una vez encontrados, los dos fluidos se mezclan por acción del flujo y de la solubilidad del gas en el hidrocarburo, la cual no es despreciable a las presiones de trabajo. Posteriormente los fluidos ingresan por la parte superior del reactor donde se encuentran

con tres lechos continuos. El primero es un lecho de esferas de vidrio que permite la dispersión axial del fluido, lo que garantiza un mejor mojado del catalizador, el segundo lecho es el lecho catalítico donde se produce la reacción y el tercero es un nuevo lecho de esferas de vidrio, este último es útil para ubicar el lecho catalítico en la zona más caliente del reactor (esto se explicará con más detalles en la siguiente sección). La zona reactiva se calienta por medio de 2 resistencias cerámicas, conectadas a controladores marca Watlow. Se utilizan dos resistencias para garantizar una mejor zona isotérmica (zona 2).



**Figura 2.2** Diagrama P&ID del equipo.

A continuación, la mezcla pasa a través de un intercambiador de tubos concéntricos por el que fluye agua a 2 °C, que busca formar una fase líquida que contenga en la medida de lo posible, todos los productos orgánicos de la reacción. El líquido que ha pasado por el catalizador se almacena en el tanque de muestreo por un lapso de 1 hora; tiempo después del cual se retira la muestra para ser analizada por destilación. La operación de este reactor

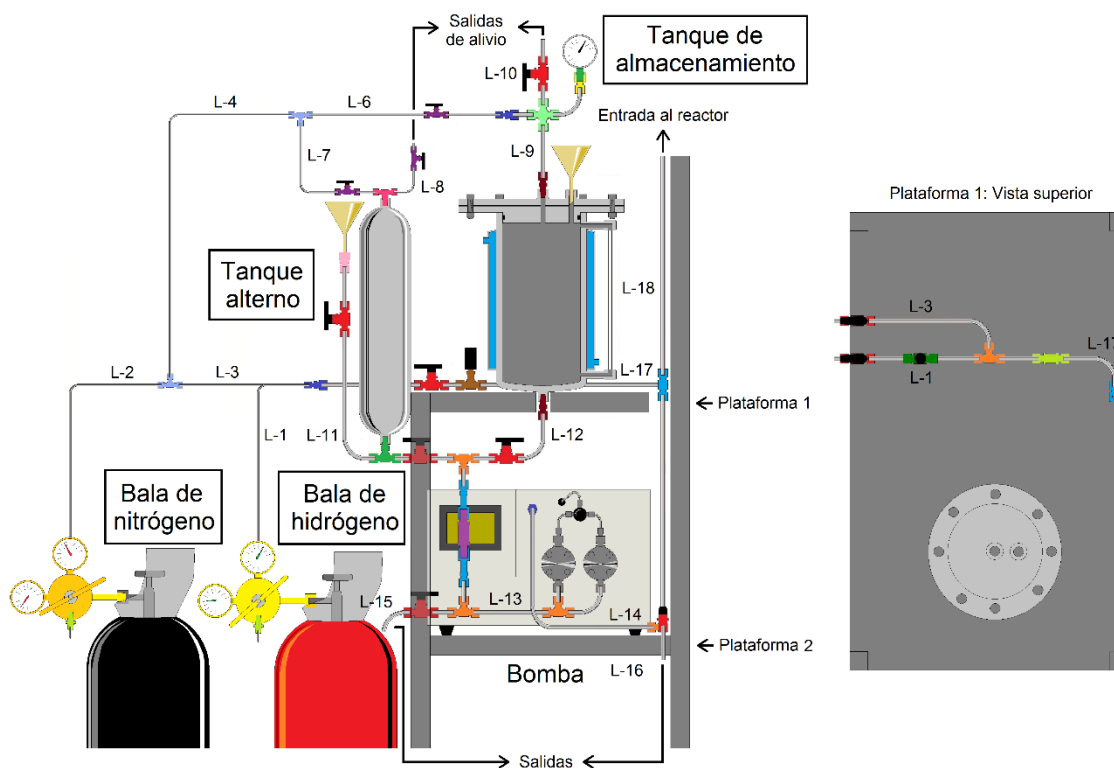
no es totalmente continua; si bien el hidrocarburo es bombeado a un flujo constante y el gas es introducido a medida que se va consumiendo, la mayor parte del hidrógeno es adicionado al sistema en pequeñas cochadas cada que se hace un muestreo (zona 3).

A continuación, se tratará cada zona de forma independientemente y se explicará el porqué de algunas configuraciones utilizadas en cada una de las secciones del equipo.

### **2.2.1 ZONA 1: Almacenamiento de reactivos**

La zona de almacenamiento de reactivos cuenta con dos cilindros (de hidrógeno y nitrógeno), y dos tanques de almacenamiento, uno principal y otro alterno. Los cilindros están conectados a válvulas reguladoras. El nitrógeno tiene dos ingresos al sistema; a través de las líneas 3 y 4 (véase figura 2.3); la línea 4 dirige el nitrógeno hacia los tanques de almacenamiento con el fin de tener un gas que empuje el fluido hasta la bomba, esto es especialmente necesario cuando la viscosidad de los líquidos a procesar es muy alta. Por otra parte, la línea 3 dirige al nitrógeno hacia la línea 18, que es la que conecta al reactor con la zona de almacenamiento. Esta configuración cumple dos funciones, la primera es la de purga del sistema, importante para retirar el aire que puede encontrarse dentro del equipo antes de dar arranque al reactor; la segunda función es la de gas de arrastre durante la activación del catalizador. Por su parte, el hidrógeno solo tiene una vía de ingreso, a través de la línea 1, y cumple dos funciones: la primera como agente reductor en la etapa final de la activación, y la segunda como reactivo en el proceso de hidrorrompimiento. La línea 17, después de la entrada de gases, cuenta con una válvula antirretorno, ésta busca evitar que el líquido se devuelva hacia los cilindros, en caso de que el sistema alcance una presión mayor, por la generación de gases durante la reacción.





**Figura 2.3** Diagrama de la zona 1: Almacenamiento de reactivos.

El tanque de almacenamiento principal tiene una tapa bridada que facilita su limpieza, y esta a su vez cuenta con dos puertos tipo NPT hembra de 1/4". En el primero se sitúa el embudo por el que se ingresa el hidrocarburo, y el segundo está conectado a la línea 9 que a su vez se encuentra conectada a las líneas 6 y 10. La línea 6 es de donde proviene el nitrógeno, y la segunda es una vía de alivio por donde sale el gas que se encuentra en el tanque antes de iniciar el llenado con el hidrocarburo. Esta vía de alivio es necesaria debido a la alta viscosidad del fluido, la cual no permite que el gas use el mismo puerto del líquido para salir. Además, cuenta con una chaqueta por la que puede fluir un líquido calefactor para reducir la viscosidad en caso de ser necesario y una mirilla lateral para supervisar el nivel del líquido. En la línea 12, antes de la bomba, se ubicó un filtro, dispositivo importante para que no lleguen partículas sólidas a la bomba que puedan generar daños en ella. En la línea 14, después de la bomba, se encuentra una válvula antirretorno que evita el paso del gas hacia la bomba, en caso de que esta falle.

El tanque alternativo con la entrada de líquido por la parte inferior a través de la línea 11, como se puede apreciar en la figura 2.3. Se configuró de esta manera ya que el recipiente solo contaba con un puerto superior, el cual se utilizó como vía de acceso para el nitrógeno y como vía de alivio a través de la línea 8. Aunque en este tanque se puede cargar hidrocarburo como en el tanque principal, su función es la de ubicar otros reactivos para desarrollar diferentes procesos de hidrotreamiento e incluso, otras reacciones donde se involucren 2 o 3 fases, principalmente para evitar ingresar compuestos con heteroátomos

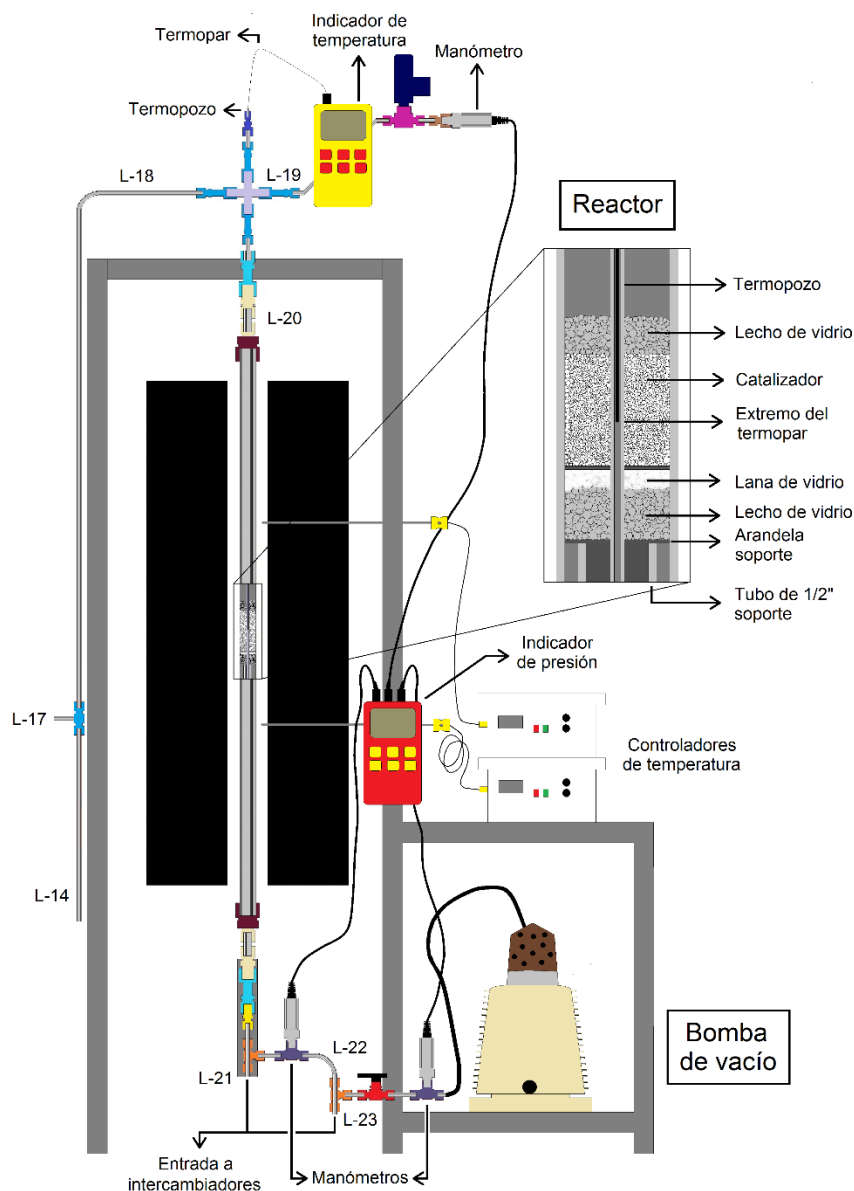
(S, N, O) en el tanque principal, que puedan contaminar el aceite, y posteriormente envenenar el catalizador, para estudios de envenamiento. Las salidas de las líneas 15 y 16 son útiles para retirar el líquido remanente en las tuberías, esto resulta especialmente importante cuando se cambian los reactivos.

### **2.2.2 ZONA 2: Reacción**

Una vez los reactivos son enviados desde su zona de almacenamiento, se encuentran en la línea 18 donde se presenta un premezclado, útil para mejorar las interacciones gas-líquido en el sistema reactivo (véase figura 2.4). La línea 19 tiene conectada en su extremo una válvula de alivio que se encuentra previamente calibrada a 70 bar de presión; su función es más de seguridad que operacional, pues siempre se encuentra cerrada, y consiste en liberar la presión extra dentro del sistema en caso de sobrepresión. Hay que tener presente que en este proceso se maneja hidrógeno es un gas que, mezclado con oxígeno, puede explotar en presencia de una chispa o puntos calientes, y más aún si se tiene en cuenta que el sistema se encuentra a 50 bar y a temperaturas superiores a 300 °C. Siempre es importante evitar la presencia de O<sub>2</sub> dentro del reactor.

Uno de los detalles más importantes del diseño fue la implementación de un termopozo para la medición de la temperatura en el punto de reacción, el cual se encuentra en el interior de un tubo de 1". El termopozo es un tubo de 1/8", el cual tiene uno de sus extremos sellados y el otro abierto. El extremo sellado se encuentra en el interior del equipo y el otro extremo sobresale por la parte superior del montaje. El objetivo del termopozo es brindar un espacio en el cual se pueda ubicar el termopar en cualquier punto al interior del reactor.

El lecho catalítico cuenta con varias camas. La primera es de esferas de vidrio, material inerte que ayuda a dispersar el líquido a través de toda el área transversal, y de esta manera asegura que haya un mojado íntegro y homogéneo del catalizador. Esto es principalmente importante si tenemos en cuenta que para asegurar la evaluación adecuada del catalizador se debe asegurar que toda la extensión del material está en contacto con la fase líquida. La segunda es la cama del catalizador (en la sección 3.1.1 se analizarán ciertos criterios a tener en cuenta para la formación de los pellets, especialmente los enfocados al tamaño del lecho y del tamaño de partícula). La tercera cama es también de esferas de vidrio y su función es la de ubicar el lecho a la altura exacta donde se tiene la zona isotérmica del reactor. El lecho también cuenta con 2 arandelas que ayudan a sostener, además de lana de vidrio, que el catalizador no se cuele a través de los intersticios de las esferas de vidrio, las cuales tienen un diámetro de partícula mayor.



**Figura 2.4** Diagrama de la zona 2: Reacción.

Otro factor importante para tener en cuenta en el diseño del equipo es el grosor mínimo del tubo, especialmente en la zona donde se hace la reacción, ya que en ella se hace un calentamiento que disminuye la resistencia mecánica del material. Para conocer el grosor mínimo, hacemos uso de la ecuación 2.1. Aunque el grosor de la tubería es una medida ya estandarizada, es importante conocer el valor mínimo que debe tener el sistema, a fin de escoger el tubo más adecuado y que ofrezca las condiciones adecuadas de seguridad.

**Ecuación 2.1** Grosor mínimo requerido de la de tubería en función de la presión del sistema, diámetro externo de tubería y resistencia del material.

$$g = \frac{P \cdot D_{ext}}{2f + P}$$

Donde  $g$  es el grosor (mm),  $P$  es la presión del sistema (MPa),  $D_{ext}$  es el diámetro externo del tubo (mm) y  $f$  es un factor de estrés mecánico (véase tabla 2.1) [62].

Con ayuda de la tabla 2.1 se determina el estrés mecánico máximo a 350 °C, por medio de una interpolación sencilla, el cual, para nuestro acero inoxidable 316, es de 85,80 MPa.

**Tabla 2.1** Máximo estrés mecánico en función de la temperatura, para diferentes materiales [62].

Material	Grado	Temp. máx (°C)	Máximo estrés mecánico (MPa) en función de T				
			T=38°C	T=149°C	T=260°C	T=371°C	T=482°C
Acero al carbón	A285	482	88,88	88,88	88,88	79,23	40,65
Acero inoxidable	304	815	137,8	103,35	88,88	80,61	74,41
Acero inoxidable	316	815	137,8	107,5	91,64	83,34	79,24

La ecuación 2.1 da como resultado un grosor de 0,72 mm, muy inferior al grosor del tubo de diámetro nominal de 1", el cual es de 3 mm. Esto implica que el tubo de 1" cumple con las especificaciones de seguridad necesarias para que sea utilizado como reactor.

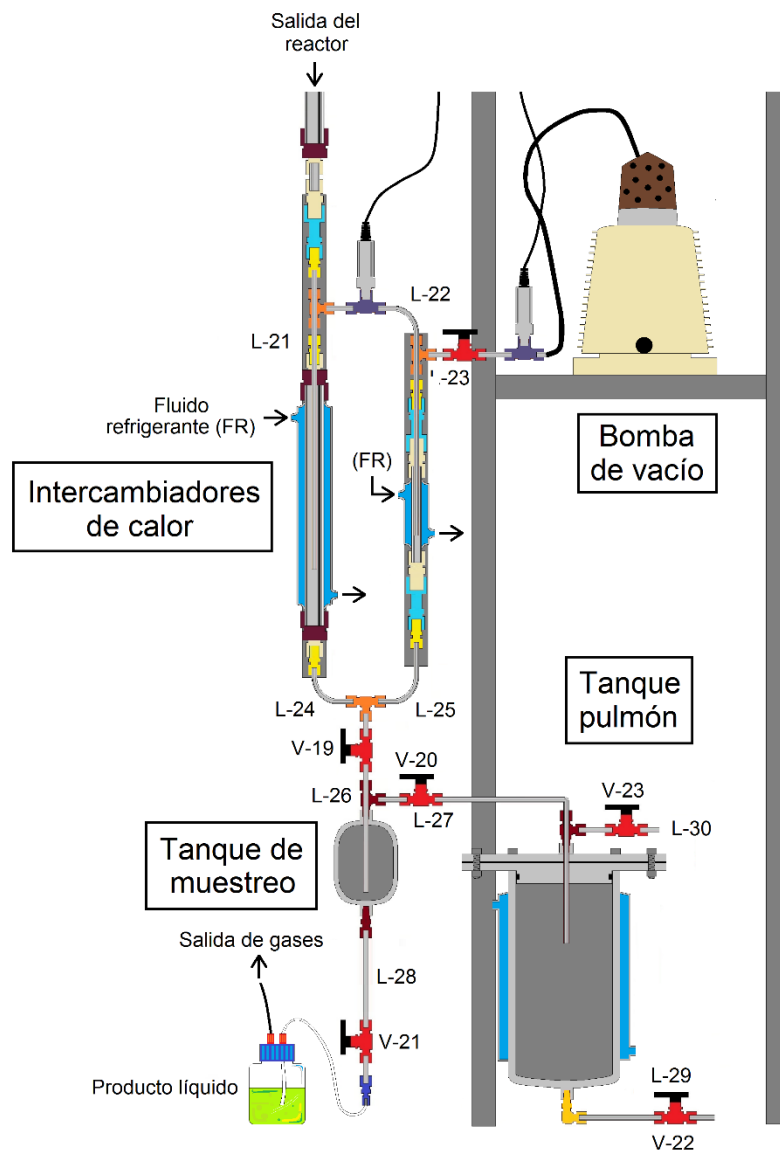
El calentamiento se hace a través de dos resistencias cerámicas conectadas a controladores marca Watlow, los cuales son a su vez conectados un termopar, el cual se sitúa entre el tubo de 1" y la parte interna de la resistencia (véase figura 2.4). Se utilizan dos resistencias para promover una temperatura más homogénea en la zona reactiva. Fue necesario hacer un ajuste, pues la temperatura de las resistencias no es la misma temperatura del lecho. Finalmente, en la parte inferior del montaje (la línea 23), se encuentra la bomba de vacío. Esta bomba es útil para la activación del catalizador, en uno de los métodos que se encuentran en la literatura [63].

El equipo también cuenta con tres medidores de presión, uno antes del reactor, otro después y el último en la línea 23 antes de la bomba de vacío. Los medidores antes y después del reactor son útiles para saber si hay taponamientos en la zona reactiva; cuando esto ocurre, la entrada de aceite hace que aumente la presión en la zona anterior al reactor, por lo que los medidores registran presiones distintas. El tercer medidor es útil para medir la presión cuando se aplica vacío, y es especial para presiones bajas.

---

### 2.2.3 ZONA 3: Separación y muestreo

La zona de separación empieza a la salida del reactor. La mezcla gas-líquido proveniente del reactor llega a la línea 21 (véase figura 2.5), que es un tubo pasante que ingresa hasta la parte baja del primer intercambiador. El objetivo de dicha configuración es obligar al gas a hacer contacto con las paredes del intercambiador desde la parte más baja, aumentando la superficie de contacto. Los gases que no logran condensarse en esta primera etapa pasan a través de los espacios internos de los racores hacia la línea 22 que nuevamente es un tubo pasante a través del segundo intercambiador. Es importante resaltar que dicha configuración estaba diseñada para un flujo constante de hidrógeno el cual tenía su salida por la línea 23, sin embargo, su implementación fue complicada por la falta de un controlador de flujo de los gases de salida. Se planteó entonces la utilización de válvulas micrométricas en línea que regularan la salida del gas, pero dicha configuración fue muy inestable por lo que finalmente se decidió trabajar a condiciones de estanco. Es de anotar que la presión del sistema y su volumen son lo suficientemente grandes para que el consumo de hidrógeno represente una proporción muy pequeña frente al total disponible. El líquido condensado en los dos intercambiadores llega por efecto de la gravedad hasta el tanque de muestreo, el cual tiene una capacidad de 60 mL.



**Figura 2.5** Diagrama de la zona 3: Separación y muestreo.

En operación, las válvulas 19 y 20 se encuentran abiertas y las válvulas 21, 22 y 23 cerradas. Para hacer el muestreo se cierran las válvulas 19 y 20 y se abre la 21, dando salida al producto hacia un frasco que tiene conectada, al tiempo, una línea de salida para que los gases provenientes del reactor (a presión de 50 bar), sean liberados a la atmósfera, o en un futuro se dirijan hacia el sistema de análisis de gases. Finalmente, se cierra la válvula 21 y se abre la válvula 20, la cual presuriza de nuevo el tanque de muestreo con ayuda del hidrógeno contenido en el tanque pulmón. Posteriormente se abre la válvula 19 para que toda la presión en el sistema se iguale y empiece nuevamente a acumularse líquido. Es importante hacerlo en el orden mencionado para evitar caídas grandes de presión al interior del reactor durante el muestreo. Es en esta etapa cuando ingresa la mayor parte del hidrógeno al sistema, después de la presurización inicial. Las válvulas 22

y 23 se utilizan para desocupar el tanque pulmón y en operación siempre permanecen cerradas. Después de hacer todas las corridas experimentales, se procedió al mantenimiento del equipo; al abrir el tanque pulmón, se encontró una mezcla líquida homogénea con características propias a las presentadas por los productos de reacción, con un volumen de 790 mL y una densidad de 0,87110 g/mL. Algunas observaciones permiten plantear la hipótesis de que el líquido se encuentra atomizado (spray) en la fase gaseosa, lo que le permite pasar a través de las tuberías y llegar al tanque pulmón, sin embargo, aún faltan más experimentos para entender completamente el fenómeno que permite al líquido llegar hasta allá y no acumularse completamente en el tanque de muestreo. Este residuo corresponde al 13% del volumen ingresado en todas las corridas (los cálculos se presentan en la sección 3.1 del capítulo 3).

## **2.3 Puesta en marcha**

En esta sección se describirán las pruebas necesarias para poner a punto el reactor con el fin de desarrollar los experimentos de comparación de actividad catalítica. Al final del capítulo se hace mención de la técnica analítica utilizada para hacer la caracterización de las muestras del reactor, esencial para el completo entendimiento del proceso

### **2.3.1 Especificaciones generales**

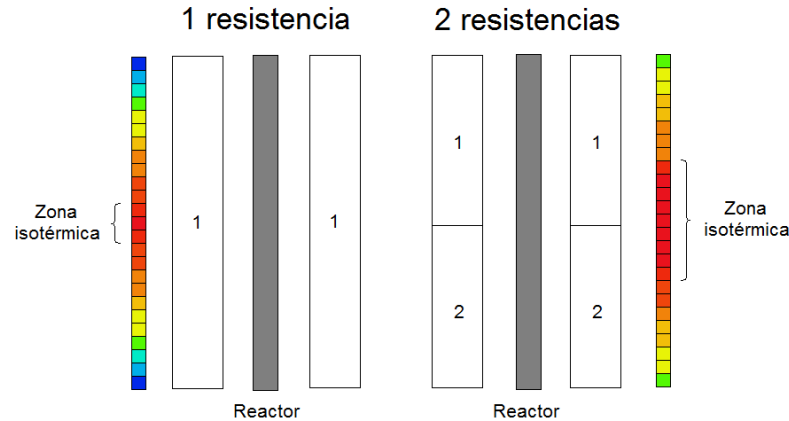
El TBR utilizado en esta investigación fue construido a partir de piezas Swagelok® de acero 316 (SS 316). Todas las líneas que transportan líquido, a excepción del reactor y los intercambiadores, son de tubería de 1/4". Las líneas que transportan gas, en su gran mayoría son líneas de 1/8". La bomba, marca Unitronics, ofrece una presión máxima de bombeo de 12000 psi (816 bar) y un rango de flujo de 0,1 mL/min hasta 25 mL/min. Se tienen dos controladores de la marca Watlow conectados a termopares tipo K que junto con las resistencias cerámicas conforman el sistema de calentamiento.

### **2.3.2 Prueba de estanqueidad**

Antes de iniciar cualquier tipo de operación, es importante asegurar la estanqueidad del equipo. Para esto, las válvulas de salida, 21, 22 y 23 deben estar cerradas. Posteriormente se presuriza el sistema con un gas de preferencia inerte. Con agua y jabón se mojan todos los puntos donde hay conexiones, por ejemplo, antes y después de las válvulas, filtros y bombas y en reducciones y ampliaciones de tubería. La presencia de fugas hace que el jabón mezclado con el agua forme burbujas, sin embargo, este método no es útil cuando las fugas son muy pequeñas, pues la formación de burbujas se hace imperceptible. En estos casos se utiliza hidrógeno, un gas altamente inflamable el cual es posible detectar por medio de un detector de gases combustibles, cuya sensibilidad es suficientemente alta para revelar fugas pequeñas.

### 2.3.3 Determinación de la zona isotérmica

Para asegurar que el catalizador se encuentra a la temperatura que se desea, y que esta sea lo más homogénea posible a lo largo de todo el catalizador, es necesario garantizar una zona isotérmica. El calentamiento de la zona reactiva se hace por medio de dos resistencias embebidas en cerámica, sin embargo, los efectos convectivos y conductivos hacen que los extremos del reactor se enfríen. En la figura 2.6 se puede apreciar el fenómeno para 1 y 2 resistencias.



**Figura 2.6** Perfil de temperaturas para 1 y 2 resistencias.

Cuando se utiliza una sola resistencia, la zona isotérmica se concentra en un punto estrecho del reactor, y disminuye rápidamente hacia los extremos. Esto implica que la cantidad de catalizador a ubicar dentro del reactor sea pequeña, de modo que el lecho tenga la misma temperatura en toda su extensión; sin embargo, cuando se utilizan dos resistencias o más, la distribución de temperaturas puede ser homogénea en un segmento de mayor longitud dentro del reactor, lo que nos permite hacer experimentos con mayores cantidades de catalizador.

Para asegurar la isothermicidad del sistema en el segmento requerido, se ajustaron las temperaturas de los dos controladores hasta encontrar la pareja de “*set points*” que garantizara la temperatura deseada. De esta forma se construyó la siguiente tabla:

**Tabla 2.2** Temperatura de las resistencias e interior del reactor

Temp. controlador superior	Temp. controlador inferior	Temp reactor
258 °C	248 °C	300 °C
278 °C	267 °C	320 °C
297 °C	282 °C	335 °C
315 °C	298 °C	350 °C

La temperatura dentro del reactor es susceptible a la posición del medidor de temperatura de las resistencias, por lo que estos deben dejarse fijos. Con ayuda de la tabla 2.2 podemos



encontrar la pareja de temperaturas en los controladores que nos aseguren una determinada temperatura en el reactor, asegurando una zona isotérmica de aproximadamente 6 cm. Cabe aclarar que la zona isotérmica es solo una aproximación, ya que lo que realmente se tiene es una distribución de temperaturas. Para este trabajo se consideró como zona isotérmica el espacio del reactor donde la temperatura no cambia más de 2°C alrededor del valor deseado.

Cabe aclarar que la temperatura medida al interior del reactor es mayor que la medida para las resistencias, pues los termopares se encuentran ubicados entre el tubo del reactor y las resistencias y no en contacto directo con ellas, por lo que la temperatura medida por estas corresponde a la temperatura del aire circundante.

### 2.3.4 Estudio de riesgos y operatividad

Como ya se mencionó en el presente capítulo, las reacciones de hidrotratamiento implican un gran riesgo en términos de operatividad, ya que los hidrocarburos son inflamables y el hidrógeno es altamente explosivo, sumado a las presiones y temperaturas elevadas, que aumentan las posibilidades de accidente.

A continuación, se muestran algunos de los inconvenientes que se pueden presentar durante la operación del equipo, y las medidas que se deben tomar en caso de que ocurran.

**Tabla 2.3** Casos atípicos durante el proceso y medidas a tomar.

<b>Desviación</b>	<b>Causa</b>	<b>Respuesta del sistema</b>	<b>Acción a tomar</b>
Sobrepresurización	Taponamiento en la zona reactiva	- Medidores de presión registran diferentes presiones - Si la presión es superior a 70 bar la válvula de alivio libera la presión excedente	- Detener la bomba - Cerrar válvula que conecta al sistema con la bala de hidrógeno - Liberar la presión por medio de la válvula 16
Aumento/Disminución de la temperatura	Fallas en los controladores	Termopares registran temperaturas diferentes a las esperadas	- Desconectar el sistema eléctrico - Detener la bomba
Ruptura de línea	Sobrepresurización	Caída en la presión por liberación de gas	- Cerrar válvula que conecta al sistema con el cilindro de hidrógeno - Detener la bomba - Desconectar toda conexión eléctrica cercana

### 2.3.5 Reacción de prueba: HDS de varsol

Para probar la bomba, la configuración del lecho, las condiciones de estanqueidad y el equipo en general, se hizo una reacción de hidrodesulfurización de varsol. El varsol es una mezcla de hidrocarburos derivada del petróleo, útil como disolvente orgánico, con un tono levente amarillo, un olor característico similar al de un combustible, muy poco soluble en agua y con un rango de ebullición de 130 °C a 230 °C, aproximadamente. Compuesto en su mayoría por hidrocarburos alifáticos y alicíclicos en un 80% a 85%, y el porcentaje restante corresponde a hidrocarburos aromáticos.

Para llevar a cabo el proceso, se hizo la reacción a 100 bares de hidrógeno, 250 °C de temperatura y un flujo de 1 mL/min de hidrocarburo. En este paso no se tuvieron en cuenta las heurísticas de tamaño de pellet y de regímenes hidrodinámicos, dado que el alcance del experimento se limitaba a probar el correcto funcionamiento del equipo durante una reacción, y más importante aún, que se pudieran apreciar cambios en los productos de salida. El cambio es perceptible por medio de propiedades organolépticas (color por la disminución de compuestos aromáticos y olor por la eliminación de azufre).

Se utilizó un catalizador comercial con una composición de 3% en NiO y 10% en MoO<sub>3</sub>, soportados sobre alúmina. Antes de dar inicio a la reacción, el catalizador debe primero ser dopado con azufre (activación), ya que el mecanismo implica un intercambio de azufre con la superficie [64]. Sin embargo, esta activación se realizó con el azufre presente en el varsol, principalmente por simplicidad del experimento. Esto implica que la actividad del catalizador disminuya, pues primero debe pasar a través de un proceso de envenenamiento con el azufre del medio y posteriormente se desarrolla la reacción de HDS. Sin embargo, y como ya se mencionó, el alcance del experimento era comprobar que sí se producía una reacción en el equipo, más allá de que estuviera bajo las mejores condiciones.

## 3. Pruebas de actividad

En el primer capítulo se hizo una descripción breve de algunos conceptos químicos y técnicos de los crudos de petróleo, de sus procesos de refinación y más específicamente de la etapa de hidrorrompimiento catalítico; de sus condiciones de operación y de su objetivo en la industria del petróleo. En el segundo capítulo se habló del diseño de un TBR escala laboratorio apto para el desarrollo de diferentes tipos de reacciones de hidrotratamiento, de su construcción a partir de piezas Swagelok® y la implementación de diferentes sistemas como el de separación y muestreo, de seguridad, y el diseño de la etapa reactiva, entre otros.

En este capítulo se mostrarán los resultados de las pruebas de actividad obtenidos por hidrorrompimiento de aceite térmico y aceite mineral con catalizadores basados en tres zeolitas. Los productos de la reacción de los experimentos hechos con aceite térmico fueron caracterizados por termogravimetría (TG). Los resultados permitieron evidenciar fenómenos de desactivación en la reacción. Por su parte, los productos del aceite mineral fueron analizados por destilación, mediante la adaptación de la norma D086-11b. La técnica permitió hacer un análisis por cortes, clasificando los productos en gasolina, queroseno y diésel, según los rangos de temperatura típicos, los cuales serán explicados con más detalle a continuación. Aunque la implementación de TG fue positiva, los residuos al interior del equipo estaban generando daños irreversibles al analizador, por lo que se optó por la destilación simple.

### 3.1 Síntesis del catalizador

Las zeolitas escogidas para la elaboración de los catalizadores fueron la CBV720, CBV780 y la CBV600, cuyas propiedades se encuentran descritas en la tabla 1.3 del primer capítulo. Se utilizaron dos metodologías. En la primera, se hace la impregnación del platino primero sobre la zeolita y posteriormente se forma el pellet con ayuda de alúmina. De esta forma, es posible garantizar que la fase metálica queda impregnada exclusivamente sobre la zeolita, garantizando que todos los procesos sucedan en esta fase, y que el aporte de la alúmina sea mínimo. Sin embargo, se cambió esta metodología, por otra en la que se forma el pellet con la zeolita y la alúmina y posteriormente se hace la impregnación del platino, ya que así es como se hacen los catalizadores a nivel industrial.

#### 3.1.1 Metodología 1

La metodología 1 fue la utilizada en los experimentos con aceite térmico. Para preparar los catalizadores, se parte de una sal de platino que es sintetizada en el laboratorio. Se trata de dicloruro de tetraamínplatino(II) ( $\text{Cl}_2(\text{NH}_3)\text{Pt}$ ). En esta metodología se impregna el platino sobre la zeolita al 0,87% en masa, por el método de impregnación húmeda. Posteriormente el platino se reduce sometiendo el material a una rampa de calentamiento

de 3°C/min hasta 350 °C, mientras se hace pasar una corriente de nitrógeno (gas inerte) de 350 mL/min, proceso que toma aproximadamente 2 horas. Finalmente, para formar los pellets, la zeolita con el metal impregnado es mezclada con hidróxido y óxido de aluminio (Pural TH100 proveído por Sasol Limited). Por esta metodología la alúmina compone el 17% en masa del conformado total, ya que solo busca ser utilizada como aglomerante. La mezcla se peptiza con ácido nítrico al 1% en peso, para formar un gel que es subsecuentemente extrudido con ayuda de una jeringa. Este material se seca a temperatura ambiente. Por esta metodología los pellets tienen un diámetro de partícula bien definido de 1,5 mm, que provee la jeringa. Es de aclarar que los experimentos que se plantearon con aceite térmico, fueron de tipo exploratorio, y no se tuvieron en cuenta las heurísticas de la sección 1.5.2. Solo se buscaba determinar si era posible medir la actividad de los catalizadores utilizando el reactor construido.

### **3.1.2 Metodología 2**

La metodología 2 fue utilizada en la preparación de los catalizadores de los experimentos con aceite mineral. Los catalizadores por esta metodología se prepararon a partir de una mezcla de zeolita e hidróxido y óxido de aluminio (Pural TH100 proveído por Sasol Limited). La zeolita corresponde al 45% del conformado (en base al Pural tal como viene). La mezcla se peptiza con ácido nítrico al 1% en peso, para formar un gel que es subsecuentemente extrudido con ayuda de una jeringa. Este material se seca a temperatura ambiente y posteriormente se calcina a 550 °C para formar la fase de gamma-alúmina, como registran los vendedores en su página de internet [65]. El sólido resultante es triturado y con ayuda de dos tamices malla 28 y 40 (según norma ASTM E-11-61), se obtienen partículas cuyo diámetro es inferior a 0,6 mm y superior a 0,42 mm. Lo anterior con el objetivo de cumplir las heurísticas expuestas en la sección 1.5.2. El platino se impregna al 0,87% por impregnación húmeda, con dicloruro de tetraaminplatino(II),  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ , a un pH de 5,4. Bajo estas condiciones el platino se impregna preferencialmente sobre la zeolita [27].

La longitud de lecho en el reactor se planteó de 4 cm de longitud, esto implica que el tamaño de partícula debería ser inferior a 0,4 mm, basándonos en la heurística a de la sección 1.5.2. Sin embargo, al triturar el pellet a tamaños muy pequeños, la cantidad de catalizador que se vuelve polvo es muy grande. Se evitó el uso de polvo en el reactor, por efectos de facilidad en la operación, pues este fácilmente pasa a través de los intersticios y es difícil de manipular. Sin embargo, dicho diámetro de partícula sí cumple con la heurística b, que busca evitar la formación de caminos preferenciales. En la sección 3.3.1 se presenta un experimento, del cual se hace mención en la sección 1.5.2, que permite identificar las condiciones a las cuales no hay problemas de transporte extrapartícula, garantizando la mejor condición para la evaluación del catalizador.

## **3.2 Experimento con aceite térmico**

En la búsqueda de la mezcla de hidrocarburos modelo que nos permitiera relacionar las propiedades estructurales de la zeolita con su actividad catalítica, se utilizaron diferentes

materiales. El primero de ellos fue el asfalto, una mezcla de hidrocarburos de gran tamaño, producto de fondos de la columna de destilación a vacío en el proceso de refinación del petróleo. Este material presenta importantes contenidos de azufre y nitrógeno, lo que hizo necesario implementar procesos de hidrodesulfurización e hidrodesnitrificación antes de hacer el hidrorrompimiento, para evitar la desactivación del catalizador [44]. El experimento fue infructuoso pues los productos de reacción eran demasiado corrosivos y hacían peligrosa la operación del equipo. Por este motivo se optó por usar una mezcla distinta. Primero, se pensó en un hidrocarburo o mezcla de hidrocarburos líquida, que, al contrario del asfalto, no requiriera el uso de solventes para su disolución. Además, era importante que dichos hidrocarburos fueran de gran tamaño para así poder hacer la discriminación de los catalizadores en función de su mesoporosidad. Por estos motivos se llegó al aceite térmico, una mezcla de parafinas ramificadas de alto punto de ebullición. Este material presenta varias propiedades que lo hacían apto, entre ellas que se encontraba en fase líquida, evitando el uso de agentes externos para su disolución, ciclohexano en el caso del asfalto. Sin embargo, el aceite térmico tiene un contenido apreciable de azufre y nitrógeno (2022 ppm y 22 ppm, respectivamente; caracterizados bajo la norma ASTM D4629-19 y D5453-19). Estos heteroátomos causan desactivación de la fase hidrogenante por lo cual el aceite térmico se cambió a aceite mineral grado USP.

A continuación, se listan las propiedades de las zeolitas utilizadas en el test, el cual, en principio, solo buscaba poder determinar los cambios en los productos de reacción, por medio de la termogravimetría. Se trata de las zeolitas CBV600, CBV720 y CBV780, descritas en la sección 1.4.5.

**Tabla 1.3.** Características de las zeolitas utilizadas en el test (traída del capítulo 1).

Propiedades estructurales			
Zeolita	Vol. meso (cm <sup>3</sup> /g)	Vol. micro (cm <sup>3</sup> /g)	Acidez iPA (mmol/g)
CBV600	0,09	0,22	0,782
CBV720	0,20	0,29	0,556
CBV780	0,24	0,27	0,129

El volumen de mesoporo es una propiedad que está estrechamente relacionada con la actividad, al permitir a las moléculas de hidrocarburo transportarse más fácilmente en las cavidades de la zeolita. Por su parte, la acidez es una propiedad que también se encuentra fuertemente ligada a la actividad, al ser los sitios ácidos los responsables de la ruptura de los enlaces carbono-carbono.

Para calcular la velocidad espacial se determinó el volumen del lecho con las dimensiones internas del reactor y la longitud del mismo. El diámetro interno del reactor es de 1,92 cm. Luego se hizo el cociente del volumen del lecho y el flujo volumétrico. Los líquidos se recogieron en un recipiente que cuenta con un escape de gases para evitar posibles sobrepresurizaciones. Las muestras líquidas se caracterizaron por termogravimetría en lo que sería una microdestilación, la cual permite determinar la curva de destilación (CD);

este proceso se realizó en atmósfera inerte para evitar oxidación. El TGA nos permite relacionar la pérdida de masa con el punto de ebullición de los componentes que se encuentran en la mezcla parafínica. Para analizar los resultados del TGA, se determinó el porcentaje másico perdido en los rangos de temperatura expuestos en la tabla 3.2. Para clarificar el método se mostrará el siguiente ejemplo, con ayuda de la gráfica 3.1.

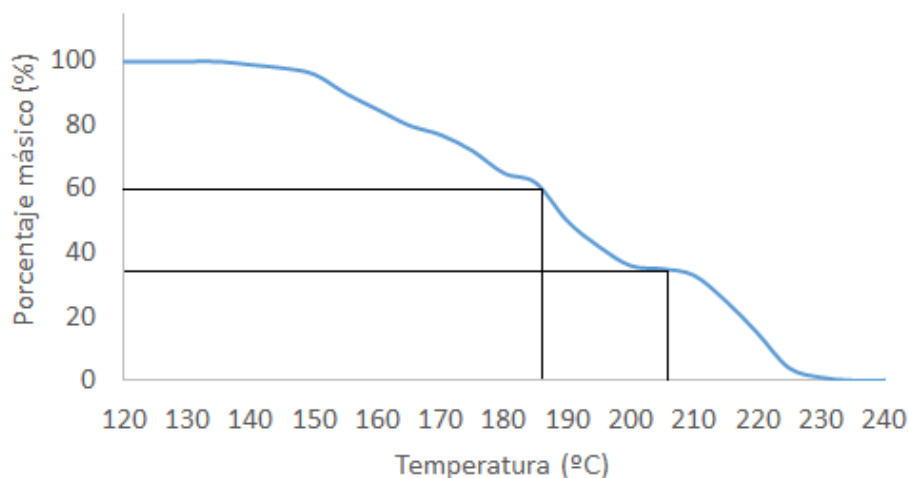
**Tabla 3.1** Condiciones de operación en el hidrorrompimiento de aceite térmico.

Condición	Cantidad
Presión	50 bar
Flujo de hidrocarburo	1 mL/min
Masa de catalizador	5 g
Composición del catalizador	(Pt0,87%/zeolita)83%/Alúmina
Diámetro de partícula	1,5 mm
Longitud de lecho	60 mm
LHSV	3,5 h <sup>-1</sup>

**Tabla 3.2** Punto de ebullición de diferentes parafinas lineales y rangos de temperatura en los que clasifican (las temperaturas de ebullición de las n-parafinas se calcula con la ecuación de Egloff [66]).

# de Carbonos	T (°C)	PM (g/mol)	Rango (°C)
6	68,7	86	53-84
7	98,4	100	85-113
8	125,7	114	114-139
9	150,8	128	140-163
10	174,1	142	164-185
11	195,8	156	186-206
12	216,2	170	206-226
13	235,3	184	227-245
14	253,4	198	246-262
15	270,6	212	263-279
16	286,8	226	280-295
17	302,3	240	296-310
18	317,1	254	311-325
19	331,2	268	326-339
20	344,8	282	340-352
21	357,8	296	353-365
22	370,3	310	366-377
23	382,3	324	378-390
24	393,9	338	391-400
25	405,1	352	401-411
26	416,0	366	412-422
27	426,4	380	423-432

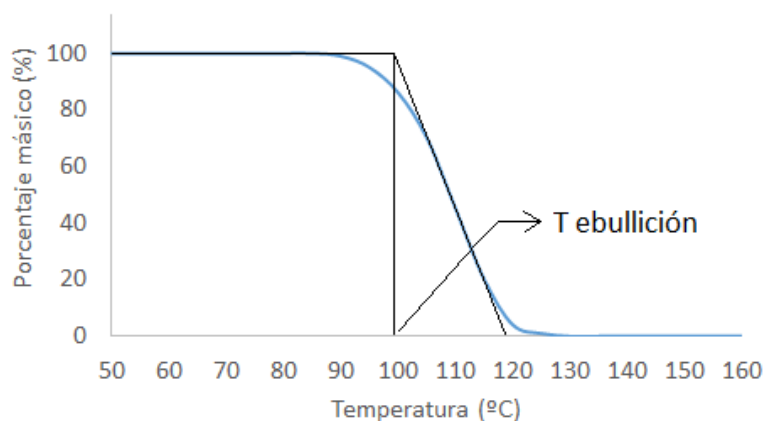
El rango se determinó promediando el punto de ebullición de las parafinas lineales. Esto para tener en cuenta en alguna medida los efectos de mezcla.



**Gráfica 3.1** Ejemplo para esquematizar la forma en que se relaciona la composición con la temperatura (los datos son simulados).

En este caso, se analiza la masa perdida entre los 186 °C y los 206 °C, correspondiente al rango asignado a los hidrocarburos de 12 carbonos. Para este ejemplo el porcentaje másico equivale al 27%.

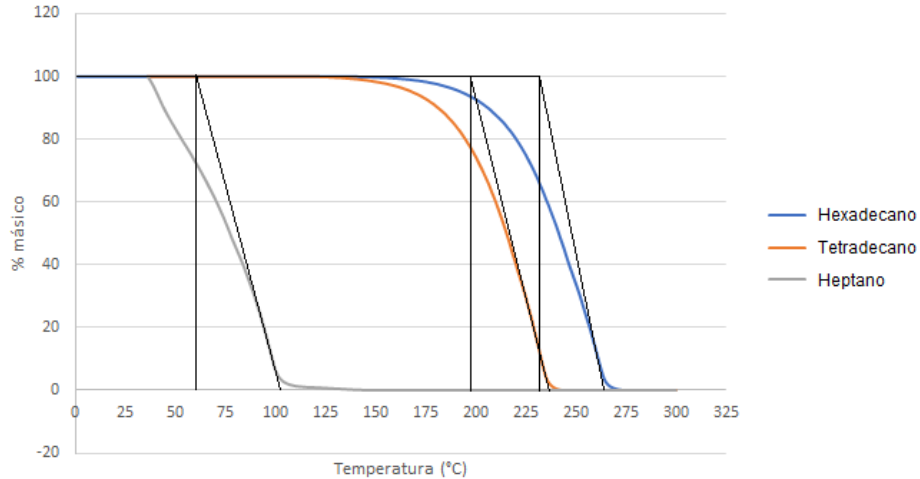
El método fue calibrado mediante el uso de tres moléculas conocidas, presentadas en la tabla 3.3. Estas moléculas se encuentran presuntamente en la mezcla original, y cubren en la medida de lo posible, el rango de temperatura de ebullición en el que se lleva a cabo la destilación. Para determinar el punto de ebullición de un compuesto puro, se tiene la gráfica 3.2 como ejemplo.



**Gráfica 3.2** Curva típica de TGA para la evaporación de una sustancia orgánica.

Como se muestra en la figura 3.2, para estimar el punto de ebullición, se debe trazar la recta tangente de la evaporación, y el intercepto de ésta con la recta horizontal que tiene

origen en el 100% de la masa, se considera la temperatura real de ebullición. Con esta metodología se determinó la temperatura de ebullición de 3 compuestos, el hexadecano, el tetradecano y el heptano. El método gráfico y sus resultados se presentan en la gráfica 3.3 y la tabla 3.3, respectivamente.



**Gráfica 3.3** Cálculo gráfico del punto de ebullición para 3 hidrocarburos.

**Tabla 3.3** Temperaturas de ebullición a 0,74 bar (presión de Bogotá) calculadas por el método gráfico del TGA y por medio de la ecuación de Antoine [67].

Compuesto	T ebu (°C) gráfico	T ebu (°C) Antoine	Error rel %
Hexadecano	234	273,38	14,4
Tetradecano	199	240,65	17,3
Heptano	62	88,49	30

Aunque el error calculado para el heptano es alto, este es atribuido al tamaño de la molécula, la cual, al ser pequeña, se ve fuertemente afectada por procesos difusionales, que pueden hacer que la temperatura de ebullición calculada por la técnica sea más pequeña. Esto concuerda con el error calculado para las otras dos moléculas, el cual es menor a medida que el tamaño de la molécula aumenta.

Para calcular el error de la técnica, se calculó la temperatura de ebullición de cada compuesto patrón por medio de la ecuación de Antoine. Esa temperatura se consideró el valor esperado en la ecuación 3.1, mientras que el valor medido es el determinado por medio del método gráfico.

**Ecuación 3.1** Ecuación para el cálculo del error relativo

$$Error\ rel = \frac{|Valor\ Esperado - Valor\ Medido|}{Valor\ Esperado}$$



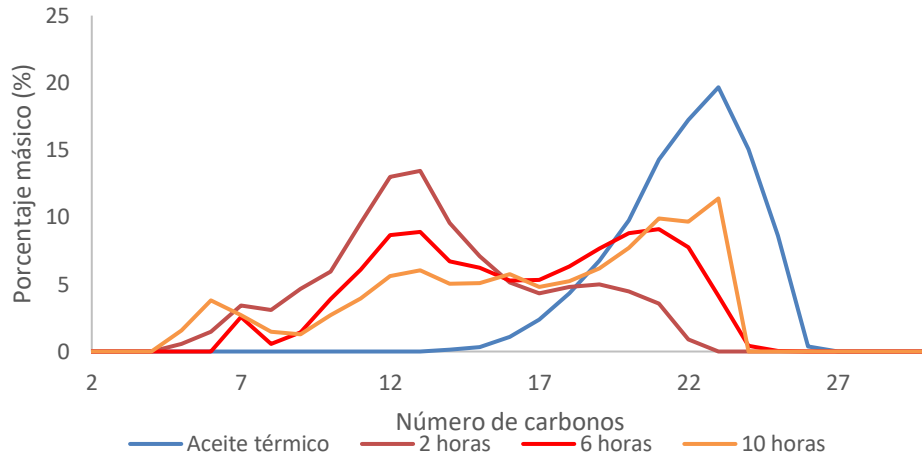
El error calculado en la tabla 3.6 nos permitió crear una ecuación en función de la temperatura, la cual fue utilizada para hacer la corrección de la curva de TGA de cada una de las muestras. En la tabla 3.4 se muestran los resultados del análisis de los termogramas del aceite térmico y del producto de la hora dos para la reacción con zeolita CBV600.

**Tabla 3.4** Composición másica porcentual del aceite térmico y del producto de la hora dos en la reacción con zeolita CBV600.

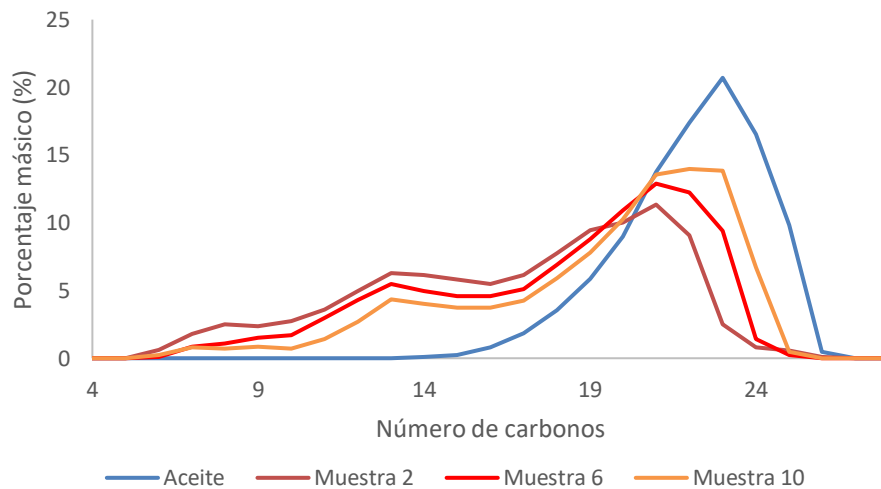
Número de carbonos	Aceite (m/m %)	Muestra de la hora dos (m/m %)
1	0	0
2	0	0
3	0	0
4	0	0
5	0	0
6	0	0,59
7	0	1,79
8	0	2,49
9	0	2,34
10	0	2,73
11	0	3,58
12	0	4,98
13	0	6,30
14	0,10	6,16
15	0,23	5,82
16	0,78	5,47
17	1,86	6,15
18	3,56	7,76
19	5,86	9,45
20	8,95	10,01
21	13,73	11,34
22	17,37	9,07
23	20,70	2,50
24	16,54	0,78
25	9,84	0,57
26	0,46	0,10
27	0	0
28	0	0
29	0	0
30	0	0

En la tabla 3.4 se puede apreciar que el aceite térmico está compuesto por hidrocarburos con alto número de carbono, encontrándose un máximo en 23 carbonos, cuya composición

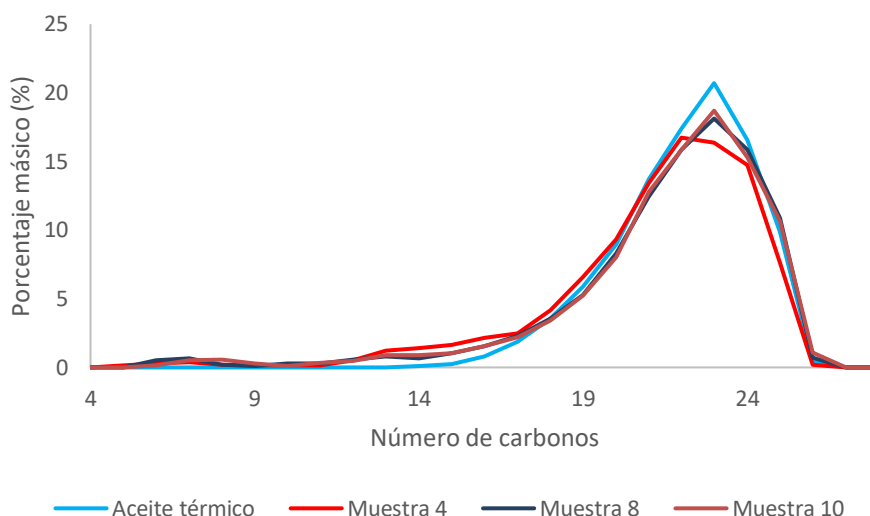
másica es del 20,70%. Por su parte, el producto de la reacción con zeolita CBV600 tiene una distribución más abierta, pues ha sufrido procesos de ruptura, encontrándose compuestos de hasta 6 carbonos. Hecho este análisis con todas las muestras obtenidas en las reacciones con CBV600, CBV720 y CBV780, se construyeron las gráficas 3.4, 3.5 y 3.6.



**Gráfica 3.4** Composición de los productos de reacción en fase líquida a 350°C y 50 bar, obtenidos en las horas 2, 6 y 10 de operación, con catalizador basado en CBV720.



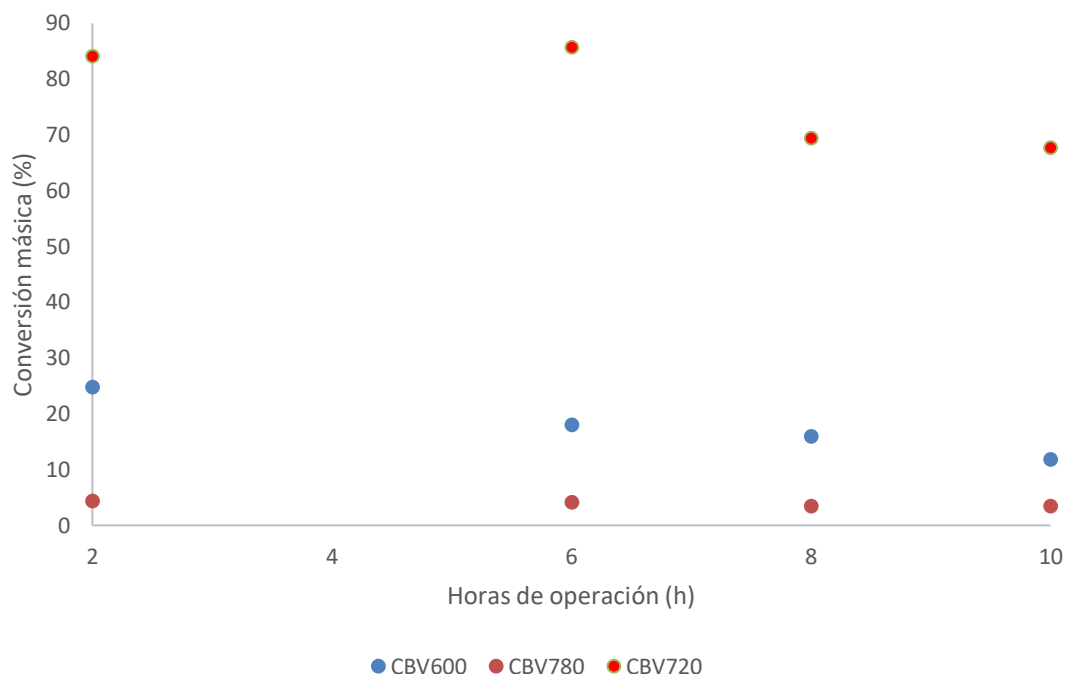
**Gráfica 3.5** Composición de los productos de reacción en fase líquida a 350 °C y 50 bar, obtenidos en las horas 2, 6 y 10 de operación, con catalizador basado en CBV600.



**Gráfica 3.6** Composición de los productos de reacción en fase líquida a 350 °C y 50 bar, obtenidos en las horas 4, 8 y 10 de operación, con catalizador basado en CBV720.

Las gráficas 3.3, 3.4 y 3.5 muestran la composición másica de los productos de reacción en el hidrorrompimiento de aceite térmico, utilizando las zeolitas CBV720, CBV600 y CBV780, respectivamente. Con ellas se evidencia cómo la zeolita CBV720 fue la que presentó una mayor conversión hacia productos con número de carbonos entre los 10 y los 15. Por su parte, la conversión hacia compuestos de bajo peso molecular por parte de la CBV780 fue la más baja, pues las curvas de los productos son las que presentan menores cambios con respecto al aceite térmico de partida. Para medir la actividad de las zeolitas, se hizo la suposición de que la formación de productos gaseosos es baja, la razón es que para la fecha de los análisis no se contaba con un cromatógrafo. El equipo recientemente fue dotado de un cromatógrafo de gases. Con esta suposición, es posible comparar la conversión en términos de la composición de la fase líquida, calculada por TGA.

Según la información presentada en la tabla 3.4, el aceite térmico está constituido por hidrocarburos de 14 a 26 carbonos, es decir, el 100% de los hidrocarburos del aceite térmico está conformado por moléculas de 14 a 26 carbonos. Por su parte, para el producto de la hora dos, con zeolita CBV600, también registrada en la tabla 3.4, la composición de hidrocarburos entre 14 y 26 carbonos es de 75,19%. Esto quiere decir que la conversión másica fue de 24,81%. De esta forma se analizaron los resultados de los productos de todas las muestras y se construyó la gráfica 3.7.



**Gráfica 3.7** Conversión másica en la reacción de hidrorrompimiento a 350 °C con aceite térmico, con catalizadores basados en las zeolitas CBV600, CBV720 y CBV780.

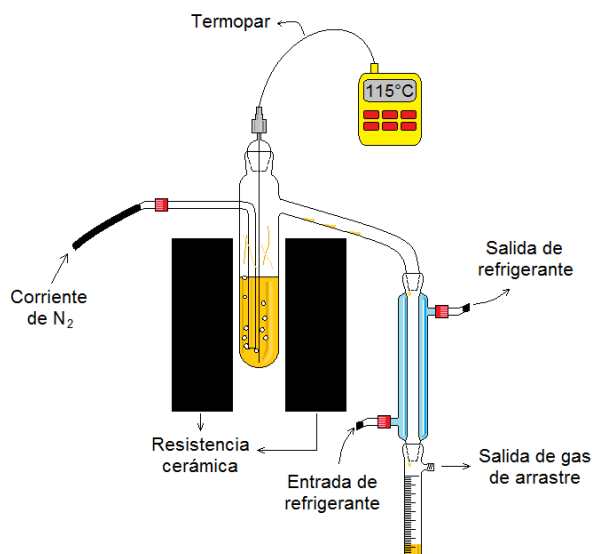
La gráfica 3.7 permite evidenciar que la CBV720 presentó los mayores niveles de conversión, mientras que fue la CBV780 la menos activa. Por su parte, las 3 zeolitas presentan fenómenos de desactivación, evidenciados en la reducción de la conversión. Aunque el cambio en la conversión para la zeolita CBV780 no es tan notorio, dado la escala de la gráfica, para la segunda hora de operación se registró una conversión de 4,32 % y para la décima hora fue de 3,39 %.

La actividad baja presentada por parte de la zeolita CBV780 se puede deber al efecto de los compuestos nitrogenados presentes en la mezcla (22 ppm de nitrógeno), los cuales inhiben la actividad del catalizador, al adsorberse sobre los escasos sitios ácidos de esta zeolita. Sin embargo, la zeolita CBV600 no es la más activa a pesar de ser la que mayor densidad de sitios ácidos tiene, según los resultados de la técnica por adsorción de isopropilamina, presentados en la tabla 1.3 del capítulo 1. Esto puede ser explicado ya que la molécula de isopropilamina es más pequeña que las moléculas que conforman el aceite térmico, por eso, es posible que no todos los sitios ácidos de esta zeolita estén disponibles para hacer catálisis.

### 3.3 Técnica analítica - Destilación simple de aceites

Dado que el aceite térmico desactiva el catalizador, debido a su alto contenido de heteroátomos, fue necesario buscar otra sustancia que no presentara este fenómeno. De esta forma se llegó al aceite mineral, una mezcla de hidrocarburos saturados ramificados

de alto peso molecular. A través de la espectroscopía de masas acoplada a cromatografía de gases fue posible identificar más de 100 compuestos, entre 6 y 36 carbonos, encontrándose el pentatriacontano ( $C_{35}H_{70}$ ) en la mayoría de los picos más grandes (algunos de los resultados de este trabajo se encuentran en el Anexo II). El aceite mineral tiene un contenido de 8,3 ppm de azufre y menos de 0,5 ppm de nitrógeno, caracterizados bajo la norma ASTM D4629-19 y D5453-19, respectivamente. Una baja cantidad de azufre y nitrógeno es importante para evitar la desactivación del catalizador [44]. La analítica aplicada al aceite mineral consiste en una destilación desarrollada en un montaje como el que se muestra en la figura 3.1.



**Figura 3.1** Montaje utilizado para la determinación de la curva de destilación (CD) de una mezcla de hidrocarburos.

El hidrocarburo se sitúa en el destilador y se hace pasar una corriente de nitrógeno (350 mL/min) que hace las veces de gas de arrastre. La rampa de calentamiento es de 20 °C/min. Los gases pasan por un condensador y son recibidos en una bureta mientras se registra la temperatura cada que se obtiene un mililitro de destilado. El volumen se normaliza contra el volumen total de muestra recogido (el cual puede variar para cada muestreo) y la temperatura se corrige con ayuda de las ecuaciones 1.1 y 1.2 expuestas en la sección 1.6.1 (primer capítulo). La temperatura de ebullición se corrige a la presión de una atmósfera, pues así se reporta en la mayoría de los textos los rangos de temperatura de los productos del petróleo. En último lugar se construye una gráfica de porcentaje volumétrico versus temperatura (llamada curva de destilación DC).

Sin embargo, para basar la conversión, la selectividad y el rendimiento de los catalizadores en la curva de destilación de los productos, fue necesario estimar el balance de materia. La masa ingresada al reactor se calculó con el flujo, el tiempo de operación y la densidad del aceite mineral, registrados en la tabla 3.5. Es importante recordar que al finalizar la sección 2.2.3 se habló de un fenómeno no esperado que se presentaba durante la

reacción, que hacía que parte del producto llegara desde el tanque de muestreo hasta el tanque pulmón, (ver figura 2.5 del capítulo 2). El volumen recogido (790 mL) corresponde a la suma de todas las fracciones que se pasaron en cada uno de los experimentos realizados, después de inyectar 4884 mL de aceite mineral, en las 20 corridas presentadas en la tabla 3.5.

**Tabla 3.5** Registro volumétrico de las corridas hechas en el primer semestre de 2019.

	Fecha	Recogido (mL)	Ingresado (mL)	Porcentaje volumétrico recuperado (%)
Corrida prueba	26-feb	1240	1440	86,11
Corrida prueba	03-mar	280	324	86,42
CBV720°C350 5g	07-mar	369	420	87,86
CBV720°C350 3g	12-mar	180	210	85,71
CBV720°C300	17-mar	653	756	86,37
CBV720°C335	22-mar	205	240	85,41
CBV600°C350	26-mar	152	180	84,44
CBV600°C370	29-mar	98	108	90,74
CBV600°C390	10-abr	102	108	94,44
CBV780°C350	26-abr	223	240	92,91
CBV780°C340	01-may	335	384	87,24
CBV780°C370	02-may	170	192	88,54
CBV600°C350 -	15-may	162	192	84,37
CBV720°C350 -	20-may	123	146	84,25
CBV780°C350 -	22-may	81	96	84,38
CBV600°C350 -	29-may	125	146	85,61
CBV720°C350 -	30-may	94	108	87,04
CBV780°C350 -	31-may	91	108	84,26
Blanco Alúm Pt	05-jun	104	120	86,67
Blanco Alumina	06-jun	97	108	89,81
	Total (mL)	4884	5626	
	Total (g)	4254,44	4969,03	
	Total TP (mL)	770		El signo “-” indica corridas en las que la composición de catalizador fue más baja MTP: Mezcla en el tanque pulmón
	Total TP (g)	670,74		
	Pérdidas (m/m%)	0,88		
	$\rho$ (g/mL) Mineral	0,88322		
	$\rho$ (g/mL) MTP	0,87110		

Por consiguiente, la masa de salida del reactor corresponde a la masa de todas las muestras obtenidas, más la masa en el tanque pulmón. Dado que no se consideró la estimación de la densidad de cada muestra obtenida, se utilizó el registro volumétrico de la tabla 3.5 para hacer una aproximación. Con él se determinó el porcentaje de volumen

recuperado para cada corrida y se calculó el promedio de estos valores y su desviación estándar (87,13 v/v% y 2,8v/v% respectivamente). La desviación estándar corresponde al 3,2% del valor promedio, un valor pequeño, por lo que se asume que el aporte al tanque pulmón en todos los experimentos fue proporcionalmente el mismo.

Teniendo en cuenta lo mencionado en el anterior párrafo, es posible aproximar la densidad de la mezcla de todas las muestras a la densidad de la mezcla en el tanque pulmón, teniendo en cuenta de que se trata de una mezcla homogénea. De esta forma, con los volúmenes totales, y sus respectivas densidades es posible calcular las masas y consecuentemente, el porcentaje de pérdidas.

**Ecuación 3.2** Balance de materia para la determinación de la masa que se transformó en gas en la reacción de hidrorrompimiento

$$P\acute{e}rdid\acute{a}s = \frac{Masa_{ingresada} - Masa_{MM} - Masa_{MPT}}{Masa_{ingresada}} \times 100$$

$$P\acute{e}rdid\acute{a}s = \frac{4969g - 4254g - 670g}{4969g} \times 100 = 0,88\%$$

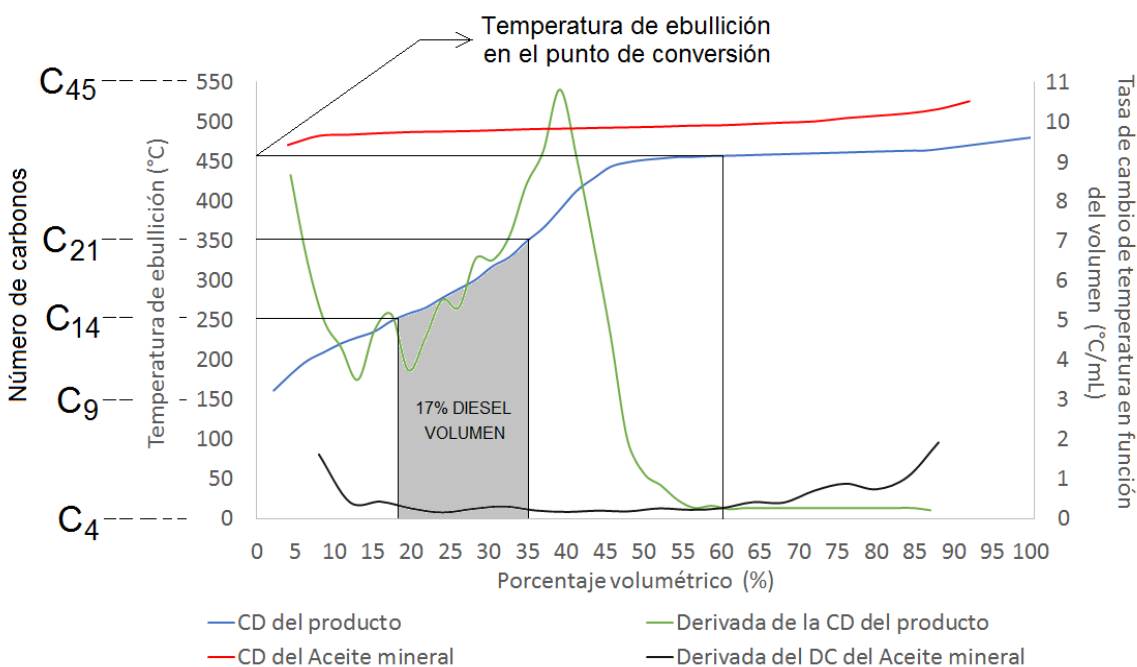
Debido a que no se hizo un análisis individual en cada corrida, se asume que este porcentaje de pérdidas representa un promedio del comportamiento de los catalizadores. Una vez que han sido calculadas las pérdidas, atribuidas a las reacciones de producción de gases y coque, se procede al análisis de las curvas de destilación. Se asume, entonces, que la curva de destilación es representativa del 100% de la masa de salida del reactor, despreciando las pérdidas, y con base en ella, se calculan las conversiones, las selectividades y los rendimientos. Los cortes de interés se clasificaron en gasolina, queroseno y diésel, utilizando los rangos típicos de temperatura en las que las refinerías cortan estas fracciones y que son presentados en la tabla 3.6. El análisis de las curvas obtenidas por destilación se ejemplifica con la gráfica 3.8.

**Tabla 3.6** Cortes de petróleo clasificados por el número de carbonos y el punto de ebullición [68].

Nombre	Rango de temperaturas del corte	Número de Carbonos
Gases	Below 0 °C	1-4
Gasolina	0 °C - 150 °C	5-9
Queroseno	150 °C - 250 °C	10-14
Diesel	250 °C - 350 °C	15-21
VGO	350 °C - 550 °C	22-45
Residuo	Over 550 °C	>45

La gráfica 3.8 muestra las curvas de destilación del aceite y de uno de los productos de reacción; ésta permite hacer ciertas interpretaciones. La primera es que el corte del aceite

mineral es bastante estrecho (entre 480 °C y 520 °C). Según la información de la tabla 3.6, y con ayuda de la gráfica 3.8, es posible apreciar que la composición del aceite se encuentra cercana a hidrocarburos de 45 carbonos; para hacer una aproximación más válida de la composición del aceite mineral, por medio de la destilación, es necesario hacer una estandarización, como se hizo con el aceite térmico, en la sección anterior. Por su parte, la CD de los productos se encuentra desplazada hacia temperaturas más bajas, ya que estos están constituidos por moléculas de menor peso molecular, debido a los fenómenos de ruptura; se puede apreciar que en el producto existen hidrocarburos de menos de 21 carbonos, e incluso, inferior a 14 carbonos, correspondiente a la fracción de keroseno.



**Gráfica 3.8** Representación gráfica del análisis de una curva de destilación, para el producto de reacción de la zeolita CBV720 a 335 °C. (El eje izquierdo corresponde a las curvas de destilación y el derecho a las derivadas). El número de carbonos está asociado a los rangos diligenciados en la tabla 3.6.

El criterio que se definió como punto de conversión, fue el volumen donde las derivadas de las CD del aceite mineral y el producto de reacción se interceptan. Después de ese punto la pendiente de la curva es cercana a la del aceite mineral, aunque se encuentra distanciada aproximadamente unos 20 °C hacia abajo. Esto último, debe ser debido a procesos de isomerización e hidrorrompimiento iniciales, los cuales no requieren que la zeolita sea muy activa para su desarrollo, ya que este fenómeno se presentó en todos los catalizadores y a las diferentes temperaturas trabajadas, como se puede ver en las gráficas 3.14, 3.15 y 3.16, aunque esto está sujeto a la forma de la parafina. Si la parafina adsorbida es lineal, suelen llevarse a cabo procesos de isomerización, si se trata de una parafina ramificada, suele romperse. La isomerización conduce a moléculas más ramificadas con el mismo peso molecular, pero poseen menor punto de ebullición; la isomerización sin



ruptura sería la responsable de dicho desplazamiento. No se considera la reacción de isomerización en la conversión de la reacción, pues todos los catalizadores presentan este fenómeno. Los volúmenes de gasolina, queroseno y diésel se calculan con la CD, usando los rangos de temperatura expuestos en la tabla 3.2. En la gráfica 3.1 se muestra cómo fue calculado el volumen correspondiente a diésel, el cual fue del 17%, para ese producto de reacción.

Para transformar los datos de volumen a masa se utilizó la ecuación 3.3, calculada con Excel, utilizando los datos de la tabla 3.7. Para obtener dichos datos, se hizo la destilación de 100 mL del producto recogido en el tanque pulmón. La destilación se llevó a cabo en 5 etapas, separando las fracciones recuperadas en los rangos de temperatura que se mencionan en la tabla 3.7, y calculando la densidad de cada corte con ayuda de un picnómetro. Posteriormente se calculó una ecuación lineal graficando la temperatura promedio del rango contra el valor de la densidad. El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) fue de 0,9953.

**Tabla 3.7** Densidad de los diferentes cortes obtenidos por la destilación del producto recogido en el tanque pulmón.

Rango de temperatura (°C)	Temperatura promedio (°C)	Densidad (g/mL)
130,0-196,0	163,0	0,717
196,0-260,7	228,4	0,751
260,7-326,2	293,5	0,790
326,2-389,3	357,7	0,819
389,3-450,2	419,7	0,843

**Ecuación 3.3** Densidad del corte en función de su temperatura promedio de ebullición

$$\rho \left( \frac{g}{mL} \right) = 4.889 \times 10^{-3} T(K) + 0.5083$$

A continuación, se presentarán los cálculos utilizados para obtener la conversión de la reacción y el rendimiento y la selectividad hacia diésel, en términos de la masa, analizando la curva de destilación de la gráfica 3.8.

El valor de conversión obtenido por medio de las derivadas, para la gráfica 3.1, fue de 60% del volumen. Posteriormente, con ayuda de la gráfica se calcula el rango de temperaturas de lo convertido, que parte de los 140 °C hasta los 460 °C. Para utilizar la ecuación de la densidad (ecuación 3.2) se determina el promedio del rango, el cual es de 300 °C; para este caso es de 0,7880 g/mL. Finalmente, se utiliza la ecuación 3.4:

**Ecuación 3.4** Conversión másica de la reacción de hidrorrompimiento

$$\text{Conversión másica} = \frac{V_{\text{convertido}} \times \rho_{\text{convertido}}}{V_{\text{ingresado}} \times \rho_{\text{ingresado}}} \times 100$$

$$\text{Conversión másica} = 53,54 \text{ g transformados} / 100 \text{ g aceite}$$

La densidad del reactivo ingresado corresponde a la densidad del aceite mineral, registrada en la tabla 3.1. Por su parte, el cálculo de rendimiento se hizo ajustando los datos de la curva de destilación en Excel por medio de una ecuación polinómica de orden 6, en cuyos casos el coeficiente de determinación llega a valores superiores a 0,99. Para el caso de la curva de destilación del ejemplo de la gráfica 3.8, la siguiente es la ecuación ajustada por Excel, con su respectivo coeficiente de determinación ( $R^2$ ).

**Ecuación 3.5** Ejemplo del cálculo de la temperatura de ebullición de un producto de reacción, en función del volumen recogido en la destilación simple

$$T_b = -4,19 \times 10^{-7} V_a^6 + 5,76 \times 10^{-5} V_a^5 - 3,21 \times 10^{-3} V_a^4 + 9,54 \times 10^{-2} V_a^3 - 1,57 V_a^2 + 17,43 V_a + 129,67$$

$$R^2 = 0,9995$$

Donde  $V_a$  corresponde al porcentaje volumétrico destilado a la temperatura de ebullición  $T_b$ . Con la ecuación es posible encontrar con mayor precisión el porcentaje volumétrico a las temperaturas que se encuentran definidas en los rangos de los productos de interés, que por un método gráfico. Por ejemplo, para calcular el porcentaje volumétrico que corresponde a diésel, se utiliza la ecuación 3.5 y se calcula el volumen acumulado a 250 °C y 350 °C, que corresponde al rango de temperatura del diésel, definido en la tabla 3.6.

$$T_b(V_a) = T_b(18,05 \%) = 250 \text{ °C}$$

$$T_b(V_a) = T_b(35,06\%) = 350 \text{ °C}$$

Lo anterior indica que a 250 °C se evapora el 18,05 % del volumen de la muestra (para el ejemplo de la gráfica 3.8), y a 350 °C se evapora el 35,06 %. La diferencia entre estos dos porcentajes corresponde al porcentaje volumétrico del corte de diésel, el cual fue del 17,01%. Ya que la temperatura promedio del rango del diésel es 300 °C, con ella es posible calcular la densidad, cuyo valor también es de 0,7880 g/mL. Para calcular el rendimiento se usa una ecuación análoga a la ecuación 3.4:

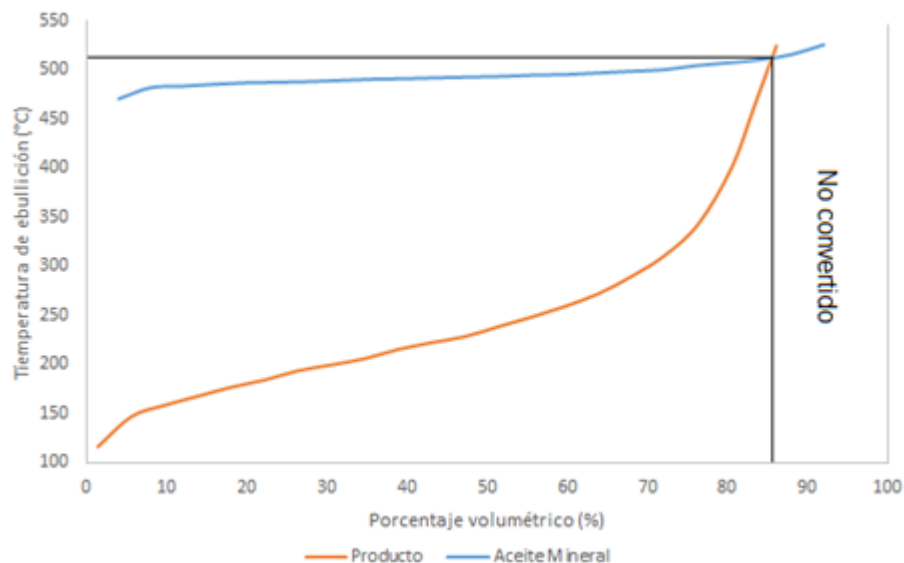
**Ecuación 3.6** Rendimiento másico de la reacción de hidrorrompimiento

$$\text{Rendimiento a diesel} = \frac{V_{\text{diesel}} \times \rho_{\text{diesel}}}{V_{\text{ingresado}} \times \rho_{\text{ingresado}}} \times 100$$

$$\text{Rendimiento a diesel} = 15,17 \text{ g transformados a Diesel} / 100 \text{ g aceite}$$

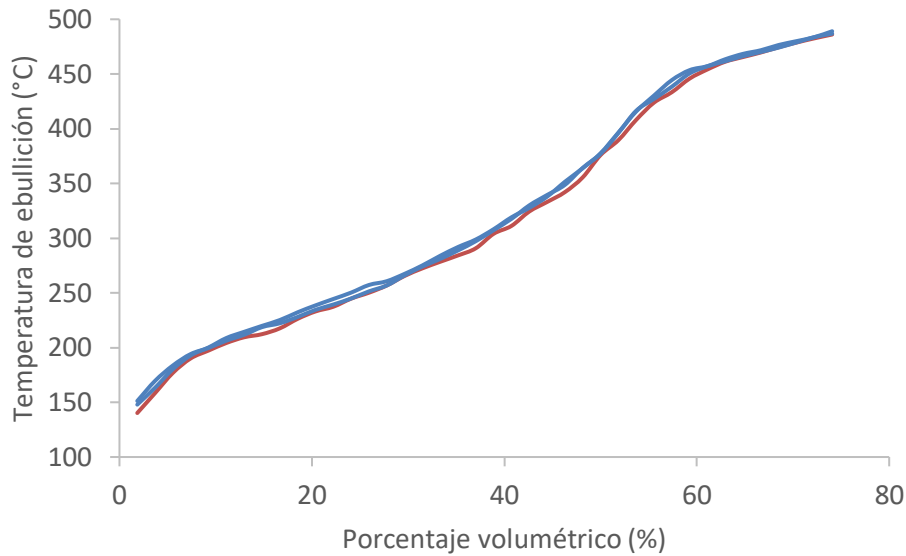
De esta forma se analizaron todas las curvas de destilación, a excepción de dos que correspondían a productos de reacción donde se presentó gran actividad, la cual se vio reflejada en los grandes cambios de volatilidad de los componentes. En las corridas con CBV780 a 370 °C y CBV720 a 350 °C se alcanzaron conversiones muy elevadas. Cuando esto sucede el criterio de la derivada no es válido para determinar la conversión, pues la gráfica no sigue el comportamiento típico (ver gráfica 3.8). La conversión en esos casos

es el punto donde la curva de productos de la reacción intercepta a la curva de destilación del aceite. Para ejemplificar el método se tiene la gráfica 3.9; para dicho ejemplo la conversión en términos del volumen es del 86%. Por su parte, el análisis para determinar los rendimientos es el mismo al explicado con la gráfica 3.9. En este punto es importante mencionar que la técnica de la destilación tiene una limitación, cuando al interior del recipiente quedan cantidades inferior a 7 mL. Cuando esto sucede, la temperatura del termopar empieza a aumentar. Es por esto que resulta importante poner grandes cantidades en el destilador, o trabajar a conversiones más bajas.



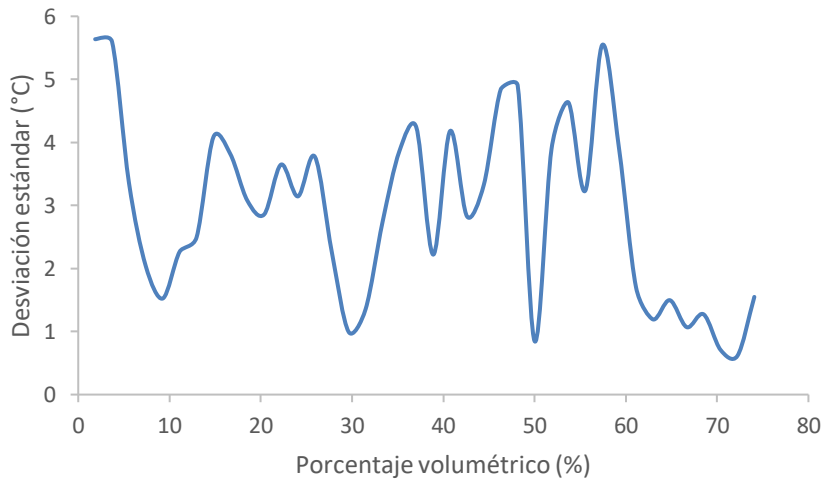
**Gráfica 3.9** Representación gráfica del análisis de la curva de destilación del producto de reacción de la zeolita CBV780 a 350°C.

Finalmente, para determinar el error en la reproducibilidad de la destilación, se efectuó la destilación por triplicado de una misma muestra (esta muestra es el producto de la mezcla de algunos productos de reacción, diferentes a los encontrados en el tanque pulmón). En la gráfica 3.10 se aprecian las curvas.



**Gráfica 3.10** Curvas de destilación de una muestra destilada en 3 ocasiones.

Las destilaciones se hicieron tomando la temperatura en los mismos porcentajes volumétricos. Así fue posible determinar una desviación estándar en el rango destilado, la cual se presenta en la gráfica 3.11.



**Gráfica 3.11** Desviación estándar de la medición de la temperatura en la prueba de destilación, para diferentes porcentajes volumétricos de muestra recogida.

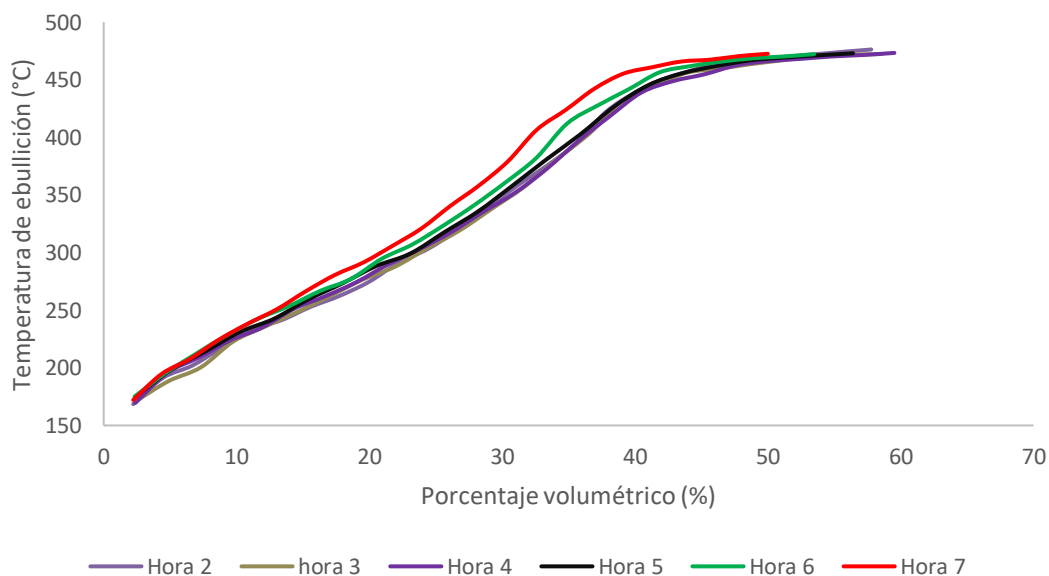
La desviación estándar más alta no supera los 6,0°C, para un porcentaje recuperado de 1,85%. La temperatura promedio para este porcentaje fue de 146°C (419 K). Puede parecer un valor muy grande, pero representa solo el 1,4% del valor esperado, en temperaturas absolutas.

### 3.4 Hidrorrompimiento de aceite mineral grado USP

El objetivo principal de esta investigación es el desarrollo de una técnica analítica capaz de relacionar la actividad y la selectividad de catalizadores con sus propiedades fisicoquímicas. Para lograr ese objetivo, en la presente sección se presenta la estandarización de un método, que cuenta con un reactor Trickle Bed, y una técnica de caracterización de la fase líquida, explicados en secciones anteriores. Antes de mostrar los resultados, se identifican parámetros necesarios para la realización del test.

#### 3.4.1 El estado estable

Antes de dar inicio a las pruebas catalíticas, fue necesario identificar el estado estable de la operación. Se consideró estado estable al lapso en que la composición de los productos no varía. Con dicho objetivo se desarrolló una reacción de 7 horas con un catalizador a base de zeolita CBV780, 50 bar de presión y 350 °C de temperatura. En la gráfica 3.12 se presentan las curvas de destilación de las muestras tomadas en las horas 2, 3, 4, 5, 6 y 7.



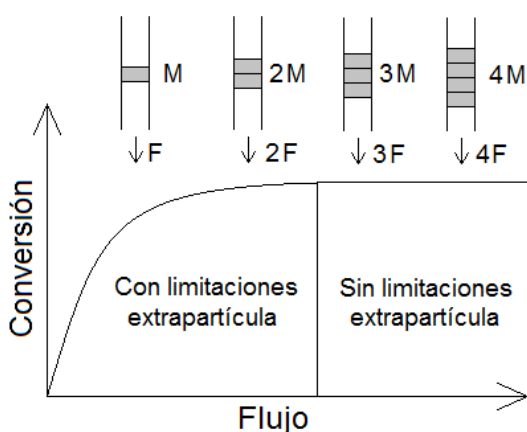
**Gráfica 3.12** Curvas de destilación de los productos de reacción con zeolita CBV780 a una temperatura de 340 °C

Para determinar el estado estable se utilizó la desviación estándar. Lo primero que se hizo fue calcular una función polinómica de sexto orden para las seis curvas listadas. Posteriormente se les asignaron los mismos valores a todas las funciones y con esos valores se determinó una función promedio. Con dicha función se calculó la desviación estándar en todo el rango de temperaturas, la cual fue de 12,13°C. Posteriormente se retiró la curva 7 y se hizo nuevamente el cálculo de una función promedio. Sin la curva 7 la desviación estándar bajó a 5,69°C. Este valor es más aceptable, sin embargo, aún se encuentra por encima de la desviación máxima determinada para la técnica de destilación

(ver gráfica 3.10), la cual fue de 5,63°C. Finalmente, se retiró la curva 6 y se repitió el procedimiento. En esta ocasión el valor de la desviación fue de apenas 3,57 °C. Por lo que se asume que entre estas 4 horas de operación el sistema alcanzó un estado estable que permite comparar catalizadores. Este criterio es útil, pues desde que se definió, las corridas se desarrollaron hasta el punto en que se encontraban dos curvas de destilación seguidas, con una desviación menor a 3,57 °C, haciendo que las corridas fueran más cortas, minimizando el consumo de reactivos y energía.

### 3.4.2 Experimento para la determinación de problemas de transporte extrapartícula (EDPTE)

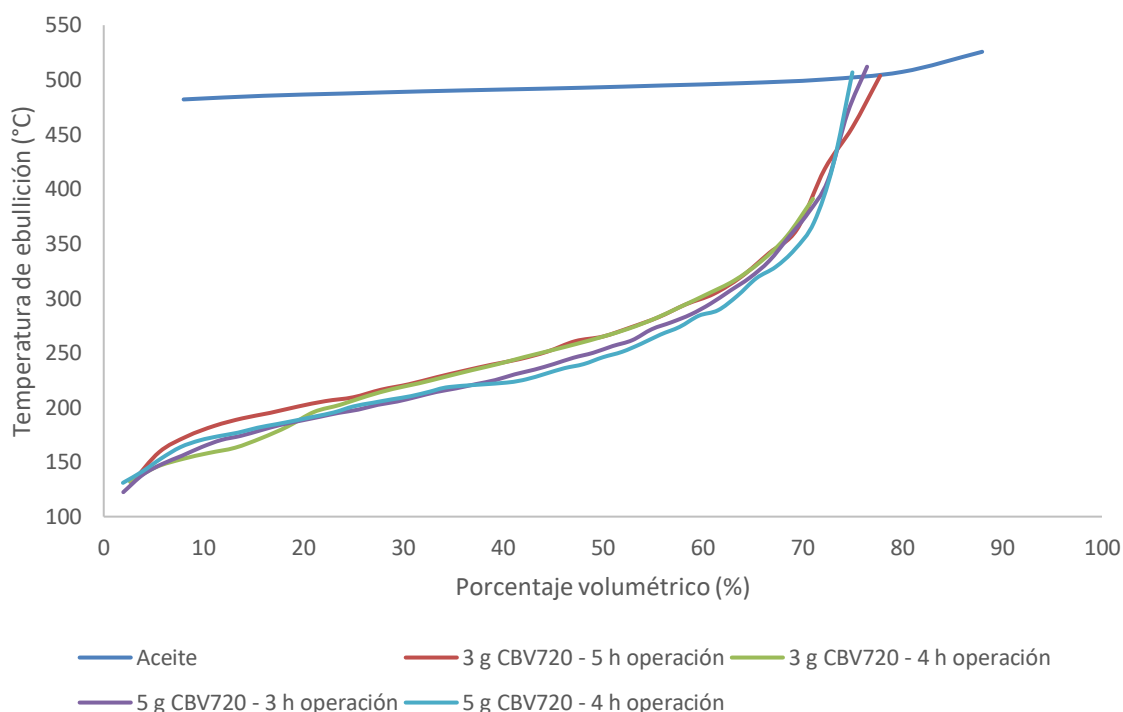
Antes de dar inicio a las pruebas de actividad, se plantearon una serie de experimentos con la intención de garantizar las correctas condiciones de operación del reactor. Dado que los experimentos con aceite térmico se hicieron en una fase exploratoria de la investigación, en esa fase no se hicieron los experimentos para verificar los problemas de transporte externos. El experimento de determinación de los problemas de transporte es útil para garantizar que la actividad está ligada únicamente a las limitaciones de transporte intrapartícula o también llamadas, problemas de *accesibilidad* (relacionados estrechamente con el grado de mesoporosidad, el cual se define en este documento, en términos del volumen de mesoporo de las zeolitas) y de los procesos de adsorción/desorción de las moléculas sobre los sitios activos (cinética intrínseca del catalizador). Ese experimento también permite descartar o confirmar la presencia de problemas convectivos externos. Para asegurar dichas condiciones se plantearon una serie de reacciones en las cuales se cambia la cantidad de catalizador mientras se mantiene constante el tiempo de contacto, es decir, se mantiene fija la relación de flujo de hidrocarburo - masa de catalizador. Para mejor entendimiento, se presenta la gráfica de la sección 1.5.2.



**Gráfica 1.1.** Representación gráfica del experimento para la determinación de la ausencia de limitaciones de transporte convectivo (adaptación [11]).

Como ya se mencionó en la sección 1.5.2, si se mantiene constante el tiempo de contacto, en teoría, la conversión de las reacciones llevadas a cabo con diferentes flujos debe ser la misma. Sin embargo, a flujos muy pequeños se presentan problemas difusivos externos debido a la baja turbulencia del sistema, lo que hace que se presenten gradientes de concentración y temperatura al exterior del catalizador, disminuyendo la conversión de la reacción.

Para determinar la cantidad mínima de catalizador se planteó el desarrollo de reacciones iniciando con un flujo de 1,0 mL/min y una masa de catalizador de 5 gramos con zeolita CBV720. Posteriormente se trabajó con un flujo de 0,6 mL/min y se redujo proporcionalmente la masa de catalizador a 3 gramos. Los resultados se muestran en la gráfica 3.13. La reacción se llevó a cabo a 50 bar y 350 °C.



**Gráfica 3.13** Curvas de destilación de los productos de reacción en estado estacionario para la zeolita CBV720 con 5 y 3 gramos de catalizador.

Para determinar qué tan cercanas están entre sí estas curvas, a fin de satisfacer el criterio de estabilidad, definido en la sección 3.3.1, se siguió el mismo procedimiento planteado en dicha sección para calcular la desviación estándar en todo el rango de temperaturas, la cual dio un valor de 5,87 °C. Aunque este valor se encuentra por encima del determinado en la sección 3.3.1, se consideró aceptable, teniendo en cuenta que se está relacionando el estado estable alcanzado en dos experimentos distintos (con 3 y 5 gramos de catalizador), por lo que el error puede ser debido a la reproducibilidad de la reacción. Dado que el flujo de 0,6 mL/min ya es bastante bajo si se piensa que para la destilación se requieren alrededor de 40 mL de destilado, no se hicieron más experimentos y se decidió

trabajar en el rango de 3 a 5 gramos de catalizador, para el cual, según los resultados del experimento, no se presentan problemas de transporte extrapartícula, ya que la composición de los productos y la conversión es la misma, para los dos experimentos.

### 3.4.3 Resultados

Luego de describir la técnica analítica utilizada para analizar los productos de reacción, a continuación, serán listadas las propiedades de las zeolitas utilizadas en la estandarización del test catalítico. Se trata de las zeolitas CBV600, CBV720 y CBV780, descritas en la sección 1.4.5.

En la tabla 1.3 se encuentran las propiedades más influyentes en la reacción química de las zeolitas utilizadas. Recordemos que el volumen de mesoporo es una propiedad que está estrechamente relacionada con la accesibilidad y por lo tanto, de alguna manera, con la actividad, al permitir a las moléculas de hidrocarburo transportarse más fácilmente en las cavidades de la zeolita [69]. Por su parte, la acidez es una propiedad que también se encuentra fuertemente ligada a la actividad, al ser los sitios ácidos los responsables de la ruptura de los enlaces carbono-carbono [70]. Las condiciones de operación se listan en la tabla 3.8.

**Tabla 3.8** Condiciones de operación del hidrorrompimiento de aceite mineral.

Presión	50 bar
Flujo de hidrocarburo	1 mL/min
Masa de catalizador	5 g
Composición del catalizador	Pt0,87%/(zeolita45%/Alúmina)
Diámetro de partícula	0,425mm<D <sub>p</sub> <0,6 mm
Longitud de lecho	30 mm
LHSV	7,1 h <sup>-1</sup>

Todas las zeolitas fueron probadas a 3 temperaturas, empezando a 350 °C y luego variando la temperatura hasta conseguir un valor cercano al 50% de conversión, según el criterio de la derivada, mencionado anteriormente. También, se realizaron dos blancos. En uno se realizó la reacción con un catalizador de alúmina con platino al 0,87% y en el otro, solo se hizo reacción con alúmina. Al finalizar las pruebas y tratar los datos, se obtienen los resultados de la tabla 3.9.



**Tabla 3.9** Tabla con los valores de conversión, rendimiento y selectividad, para cada una de las zeolitas, a tres temperaturas distintas (La conversión (C) y el rendimiento (Y) está en unidades de g/100 g de aceite alimentado, por su parte, la selectividad (S) tiene unidades de g/100 g de aceite transformado).

Zeolita	Temp rxn (°C)	Conversión	Y a Diesel	Y Keros	Y Gasol	S a Diesel	S a Keros	S a Gasol
CBV 720	300	17,43	4,72	0,77	0,00	27,11	4,44	0,00
	<b>335</b>	<b>53,54</b>	<b>15,53</b>	<b>14,39</b>	<b>0,40</b>	<b>29,00</b>	<b>26,89</b>	<b>0,75</b>
	<u>350</u>	<u>66,92</u>	<u>17,13</u>	<u>35,57</u>	<u>5,19</u>	<u>25,60</u>	<u>53,15</u>	<u>7,75</u>
CBV 600	<u>350</u>	<u>35,47</u>	<u>10,26</u>	<u>5,02</u>	<u>1,42</u>	<u>28,93</u>	<u>14,16</u>	<u>4,01</u>
	<b>370</b>	<b>54,09</b>	<b>14,72</b>	<b>9,96</b>	<b>1,60</b>	<b>27,22</b>	<b>18,41</b>	<b>2,95</b>
	390	62,96	17,67	15,15	1,68	28,06	24,06	2,67
CBV 780	<b>340</b>	<b>48,02</b>	<b>13,56</b>	<b>12,22</b>	<b>0,32</b>	<b>28,24</b>	<b>25,45</b>	<b>0,67</b>
	<u>350</u>	<u>61,05</u>	<u>15,70</u>	<u>19,08</u>	<u>0,97</u>	<u>25,72</u>	<u>31,26</u>	<u>1,58</u>
	370	76,73	18,38	40,92	5,74	23,95	53,34	7,48
Alúmina Pt	350	7,58	1,82	0	0	23,98	0	0
Alúmina	350	0	0	0	0	0	0	0

En la tabla 3.9, en **negrilla**, se encuentran los resultados cuando la conversión fue cercana al 50% y los subrayados corresponden a los experimentos hechos a la misma temperatura. La tabla 3.9 muestra que la zeolita con mayor actividad es la CBV720, ya que es la zeolita que alcanza la mayor conversión cuando se trabaja a las mismas condiciones de temperatura (350 °C). Otro criterio para asegurar que es la zeolita más activa, es la temperatura que se utilizó para alcanzar la misma conversión de la zeolita CBV600, la cual fue de 335 °C contra 370 °C. Esto es atribuido al balance entre accesibilidad y acidez que presenta este material, asumiendo que se trabaja bajo condiciones de hidrorrompimiento ideal, donde se garantiza que es el número de sitios ácidos accesibles el que limita la velocidad de reacción [71][72]. Por su parte, la zeolita CBV600 es la que presenta la menor conversión a la misma temperatura de reacción, a pesar de ser la zeolita con mayor densidad de sitios ácidos. Esto implica que la gran cantidad de sitios activos de esta zeolita no son accesibles a los hidrocarburos, ya que el volumen de micro y mesoporo es bajo, lo que genera problemas de transporte. Lo anterior concuerda con el trabajo reportado por Kortunov et. Al.[73] donde se reporta la difusividad intracristalina del 1,3,5-triisopropilbenceno en una zeolita con características similares a la CBV600. En su trabajo encontraron que los mesoporos de este catalizador no contribuyen significativamente a los problemas difusionales de moléculas de relativo alto peso molecular, debido a que éstos no se encuentran interconectados, y posiblemente se encuentran taponados con aluminio amorfo extrared. La zeolita CBV780 tuvo mayor conversión que la zeolita CBV600 a 350 °C, resultado que evidencia aún más la importancia de la accesibilidad en la actividad, pues la zeolita CBV780 tiene apenas un 16,55% del número de sitios ácidos que presenta la zeolita CBV600, pero casi tres veces más volumen de mesoporo.

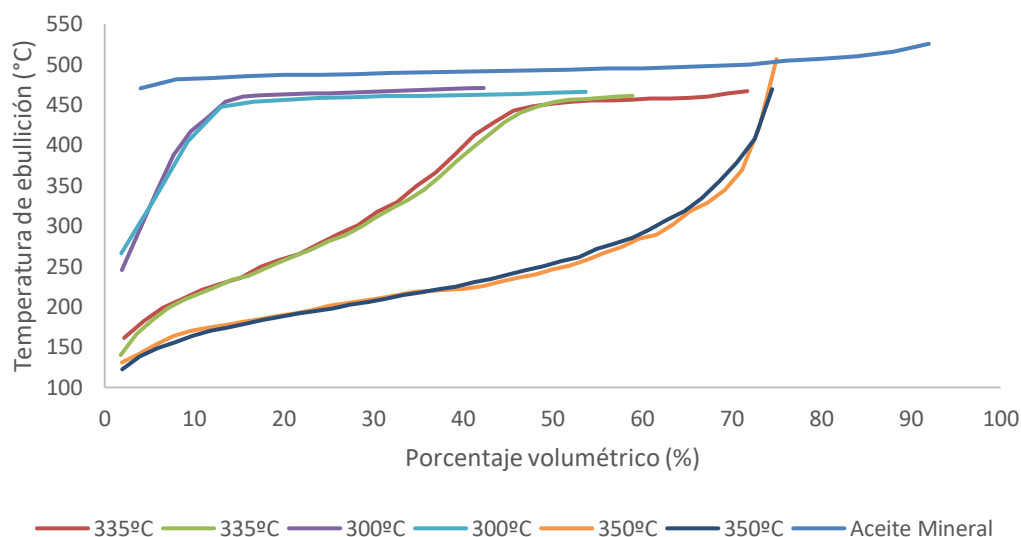
Los resultados a isoconversión (negrilla en la tabla 3.9) nos permiten comparar los rendimientos y selectividades de cada una de las zeolitas. En primer lugar, se evidencia una tendencia mayor de la zeolita CBV600 hacia la producción de gasolina que la que presentan las zeolitas CBV780 y CBV720. Esto es atribuido a la densidad de sitios activos, la cual es mayor en la CBV600 [74]. Aunque muchos de estos sitios activos no son accesibles, es posible que los sitios en la superficie se encuentren lo suficientemente cercanos para efectuar una mayor cantidad de eventos de ruptura por molécula grande adsorbida, produciendo moléculas más pequeñas, del corte de las gasolinas. Es decir, las olefinas quimisorbidas producidas durante el cracking en un sitio ácido, al desorberse, tendrán mayor probabilidad de encontrar un nuevo sitio ácido antes de dejar el catalizador.

Además, se puede evidenciar que, al aumentar la temperatura para cada zeolita, la selectividad hacia gasolina aumenta, ya que a mayores temperaturas los sitios ácidos son más activos favoreciendo las reacciones de cracking e isomerización de las fracciones de los cortes de Diesel y keroseno, esto es consecuente con lo reportado por Batalha et al. [75].

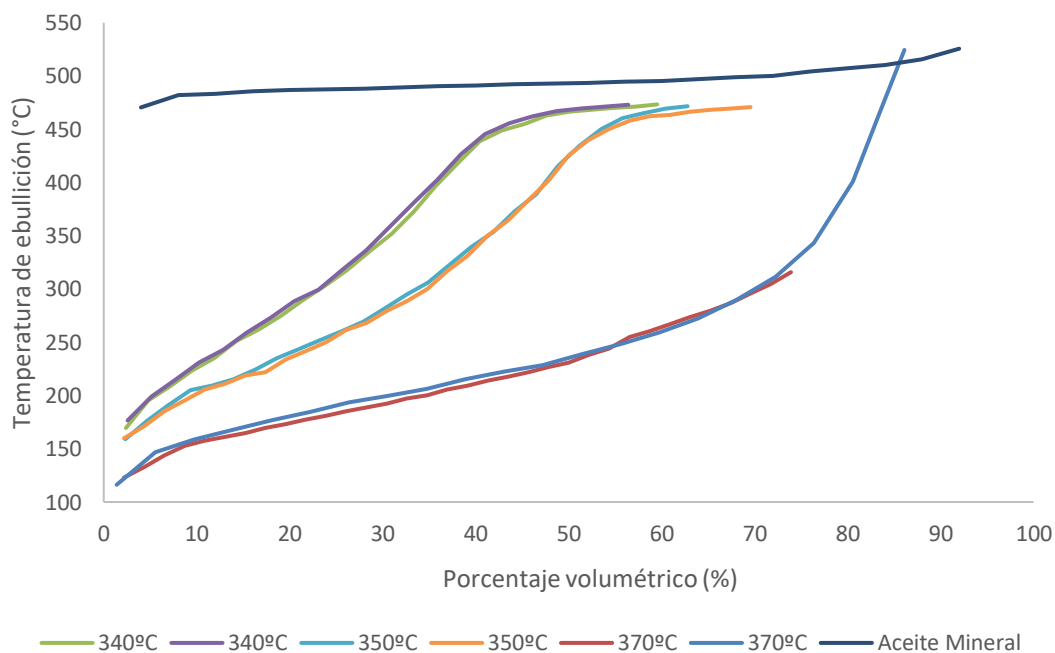
Por su parte, las zeolitas CBV780 y CBV720 presentaron selectividades y rendimientos similares, lo cual es atribuido a sus propiedades estructurales similares, ya que ambas tienen volúmenes de mesoporo superiores a los de la zeolita CBV600. Aunque la mayor accesibilidad les permite a las moléculas transportarse con mayor libertad en los poros, parece que la densidad en los sitios activos de las zeolitas CBV720 y CBV780 no es suficiente para ser tener alta selectividad a gasolina. El rendimiento hacia keroseno y gasolina (los cortes más bajos considerados) aumenta en función de la temperatura para las 3 zeolitas, lo que indica que a mayores temperaturas se presentan las reacciones de isomerización y ruptura, lo cual está de acuerdo con lo reportado en literatura [76][77].

Los resultados en la actividad y selectividad correlacionan con las propiedades estructurales de las zeolitas, lo que indica que la reacción opera bajo condiciones donde son las propiedades físicas de los catalizadores las que limitan la velocidad de la reacción, y no los efectos hidrodinámicos del reactor. Esto implica que la heurística relacionada con el tamaño de partícula, y el test para la verificación de los problemas externos de materia, fueron bien implementados. A continuación, se presentan las gráficas con las curvas de destilación, en el estudio de temperaturas realizado para cada zeolita.

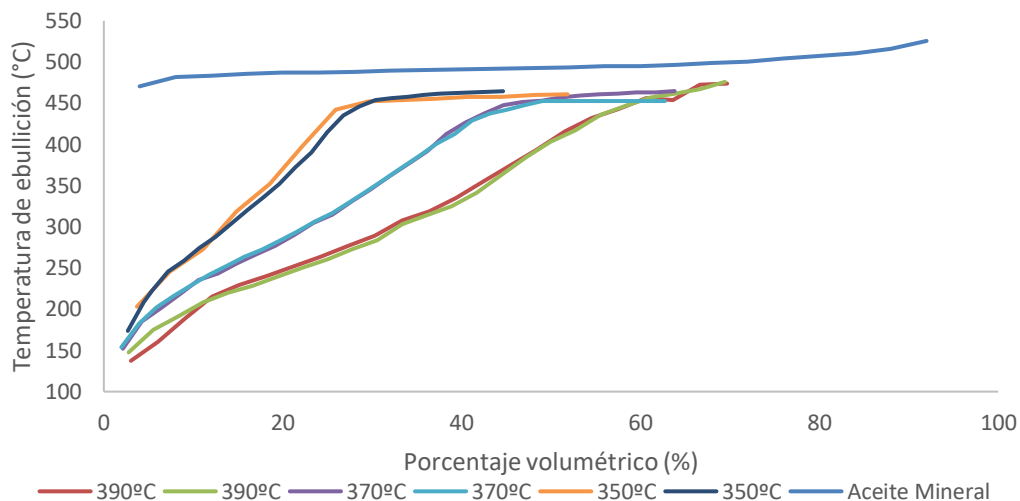
Las tres gráficas permiten apreciar los efectos de la temperatura en la actividad. También, se pueden evidenciar dos curvas de destilación prácticamente superpuestas para cada corrida, que corresponden a las curvas de dos productos de reacción consecutivos, en la segunda y tercera hora de operación, con las que se definió el estado estable, de acuerdo al parámetro mostrado en la sección 3.3.1. A partir de estas gráficas se obtuvieron los valores registrados en la tabla 3.9.



**Gráfica 3.14** Curvas de destilación de los productos en estado estable, a la segunda y tercera hora de operación, para cada temperatura de reacción utilizada en los experimentos de hidrorrompimiento con zeolita CBV720.



**Gráfica 3.15** Curvas de destilación de los productos en estado estable, a la segunda y tercera hora de operación, para cada temperatura de reacción utilizada en los experimentos de hidrorrompimiento con zeolita CBV780.



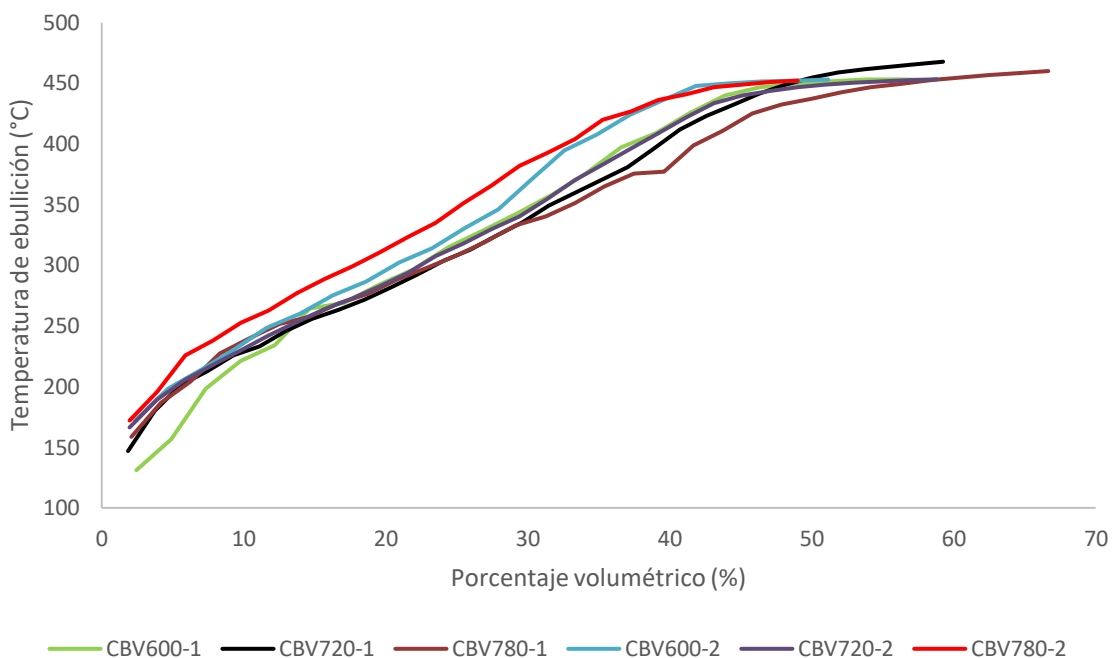
**Gráfica 3.16** Curvas de destilación de los productos en estado estable, a la segunda y tercera hora de operación, para cada temperatura de reacción utilizada en los experimentos de hidrorrompimiento con zeolita CBV600.

Las gráficas también permiten observar el fenómeno de isomerización y ruptura inicial, que se presenta en todas las reacciones realizadas, para las tres zeolitas utilizadas y a cada temperatura probada. Este fenómeno se ve reflejado en un desplazamiento de aproximadamente 30 °C en la curva de destilación. Como ya se mencionó, esto puede estar relacionado a reacciones que requieren poca actividad, pues se presentó en todas pruebas desarrolladas, tanto a temperaturas bajas como a temperaturas altas de reacción. En busca de unas condiciones óptimas en las que se pudieran evaluar las zeolitas, se optó por hacer reacciones con un porcentaje menor de zeolita. Es por esto que se prepararon catalizadores de la forma en que se mencionó en la metodología 2, pero esta vez con un 23% de zeolita con relación a la alúmina. Los resultados se presentan en la tabla 3.10.

**Tabla 3.10** Valores de conversión, rendimiento y selectividad, para cada una de las zeolitas, a la misma temperatura (La conversión (C) y el rendimiento (Y) está en unidades de g/100 g de aceite alimentado, por su parte, la selectividad (S) tiene unidades de g/100 g de aceite transformado).

Zeolita	Temp rxn (°C)	Conversión	Y Diesel	Y Keros	Y Gasol	S Diesel	S Keros	S Gasol
CBV 600	350	47,29	14,90	7,78	3,29	31,51	16,46	6,95
CBV 600	350	42,83	14,19	9,54	0,72	33,13	22,28	1,69
CBV 720	350	50,86	15,70	10,13	1,59	30,88	19,91	3,12
CBV 720	350	53,54	15,44	10,54	0,64	28,83	19,70	1,20
CBV 780	350	61,57	18,38	9,29	1,13	29,86	15,09	1,83
CBV 780	350	42,83	14,37	7,28	0,56	33,54	17,00	1,32
Alúmina Pt	350	7,58	1,82	0,00	0,00	23,98	0,00	0,00
Alúmina	350	0	0	0	0	0	0	0

Se presentan también las curvas de destilación en la gráfica 3.15.



**Gráfica 3.17** Curvas de destilación de la muestra recogida a la tercera hora de operación, de las corridas con catalizadores a base de zeolita, CBV600, CBV720 y CBV780. La composición de la zeolita en el catalizador es del 23% másico.

Los resultados a estas condiciones muestran que las conversiones son muy cercanas entre ellas, lo que no permite relacionar fácilmente las propiedades de los sólidos con su actividad. Los resultados no son fáciles de explicar, ya que teniendo en cuenta que la concentración de fase hidrogenante es la misma, la actividad debería estar limitada por la disponibilidad de los sitios ácidos y entre esas tres muestras existen marcadas diferencias en la densidad de sitios ácidos. Se necesita realizar un estudio más profundo para evaluar el efecto de la concentración de sitios ácidos en esta reacción. Es de tener en cuenta que los mecanismos propuestos exigen la participación tanto de la fase hidrogenante como de la fase ácida. La conversión no se puede atribuir sólo a la fase hidrogenante ya que como lo mostró el experimento donde se colocó el platino sobre sólo la alúmina la conversión fue muy pobre.

## 4. Resultados de actividad con un reactor que utiliza moléculas modelo

Como parte de una investigación desarrollada por el grupo de investigación *Laboratorio de catálisis heterogénea* (LCH), que consiste en el desarrollo de metodologías para la síntesis de catalizadores de hidrorrompimiento catalítico, se llevaron a cabo técnicas para la evaluación de la actividad de estos materiales en reacción. Entre estas técnicas se encuentran dos reactores trickle bed; en uno se utiliza aceite mineral como reactivo y en el otro se utilizan moléculas modelo como fenantreno, fluoreno o tetralina, disueltas en solventes como ciclohexano o pentano. Estas técnicas fueron desarrolladas por el autor de este documento, Jorge Escobar, y por Mateo Martínez, estudiante de doctorado que también hace parte del grupo LCH. Sin embargo, las decisiones con respecto a condiciones de operación, flujos, cantidades de catalizador, entre otras, fueron tomadas en equipo, a fin de encontrar la mejor forma de relacionar los resultados obtenidos por ambas técnicas. Es por esto que, con el permiso del compañero mencionado, se presentan algunos de los resultados más importantes conseguidos con su reactor, a fin de obtener información acerca de los catalizadores desde dos enfoques distintos, el hidrorrompimiento de aceite mineral y la hidrorruptura de fenantreno. Además, se resaltan algunas de las diferencias en términos de operación, estandarización y analítica para ambos reactores.

### 4.1 Enfoque de técnicas de actividad

Si nos concentramos únicamente en los estudios realizados en reactores trickle bed, podemos ver dos principales enfoques de investigación: i) estudio de catalizadores de HC e hidrotreamiento usando moléculas modelo, y ii) usando fracciones de crudo reales.

En el primer caso, una molécula modelo se diluye en un solvente. Se han utilizado parafinas lineales [32][78], aromáticos [6], y poliaromáticos [79] como moléculas modelo, diluidas en duodecano, decano, ciclohexano, entre otros. Para este caso, todos los productos de reacción se cuantifican (en lo posible), y se proponen mecanismos de reacción y las constantes cinéticas correspondientes a cada paso. Por otro lado, cuando las moléculas se alimentan sin diluyente, el análisis se hace por medio de técnicas de destilación, donde se sigue el cambio de los cortes de temperatura [77]. Trabajar con moléculas modelo permite conocer en detalle, el mecanismo de reacción de cada molécula presente. Sin embargo, los reactores que operan con cargas no diluidas como fracciones de petróleo mediano y pesado, simulan de mejor manera el comportamiento del catalizador a nivel industrial, permitiendo al investigador tener un mejor criterio acerca de la eficiencia del catalizador. Esto, por lo general, es debido a que, al aumentar la escala del reactor, el catalizador debe resistir condiciones más extremas.

## 4.2 Reactor de moléculas modelo

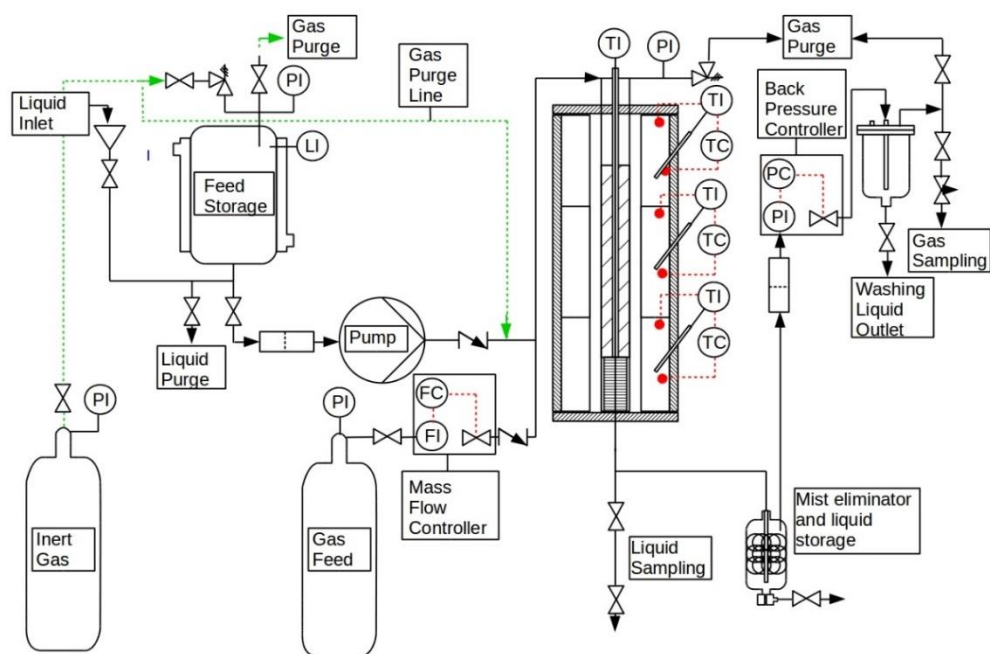
En esta sección se describirá un reactor trickle bed que funciona con moléculas modelo, algunas de sus características principales como los diámetros de tubería, las cantidades de catalizador y las condiciones de operación. Esta información será brevemente contrastada con su análoga en el reactor con parafinas, de manera que se ofrezca un contexto claro al lector para interpretar los análisis de los resultados de ambos reactores.

En la figura 4.1 se muestra el diagrama del reactor de moléculas modelo utilizado para llevar a cabo la hidrorruptura de fenantreno, proceso que se realizó con los catalizadores utilizados en esta tesis, CBV720, CBV780 y CBV600. En comparación con el reactor de parafinas, para el cual el diámetro externo de tuberías es de 1/4", las tuberías del reactor de moléculas modelo tienen un diámetro de 1/8", ya que los solventes utilizados como pentano o ciclohexano, presentan bajas viscosidades, lo que facilita su transporte por tuberías de menor diámetro.

Respecto al diámetro externo del tubo del reactor, el del reactor de moléculas modelo tiene un diámetro de 1/2", la mitad del diámetro del reactor de parafinas. Los diámetros del reactor de parafinas son mayores, pues el diseño contempla su uso para reacciones con cargas cuyas viscosidades son elevadas, como el VGO (producto de la destilación del petróleo con un peso molecular promedio elevado) o los residuos parafínicos de reacciones de Fischer-Tropsch. Dado que las viscosidades de los solventes utilizados para disolver las moléculas modelo es menor que el de los cortes reales, como lo es el caso del aceite mineral, se pueden utilizar catalizadores con diámetros de partícula pequeños, lo cual disminuye los problemas de transporte externo [11]. Por su parte, una mayor viscosidad en el aceite mineral puede implicar una caída de presión importante al atravesar el lecho, es por esto que para el reactor de parafinas fue necesario utilizar el catalizador con un diámetro de partícula mayor, que facilita el paso del fluido a través de él. Aunque la preparación de los catalizadores es la misma para ambos reactores, cuyo contenido es del 0,87% en platino en un soporte compuesto por 45% de zeolita y 55% de alúmina, en el reactor con moléculas modelo el catalizador tiene un diámetro de partícula menor a 0,425 mm, mientras que el diámetro de partícula del reactor de parafinas se encuentra entre los 0,425 y 0,6 mm.

Diferentes diámetros de reactor implican diferentes flujos de operación, es por esto que el rango de operación de las bombas utilizadas para cada equipo es distinto. El reactor de moléculas modelo utiliza una bomba cuyo rango de operación se encuentra entre 0,001 mL/min y 2mL/min, mientras el reactor de alimento no diluido se trabajó con una bomba de rango de flujo entre 0,1 mL/min y 30 mL/min.

**Figura 4.1** Diagrama de detalle de reactor trickle bed que opera con moléculas modelo (tomada con el permiso del autor de la imagen, Mateo Martínez).

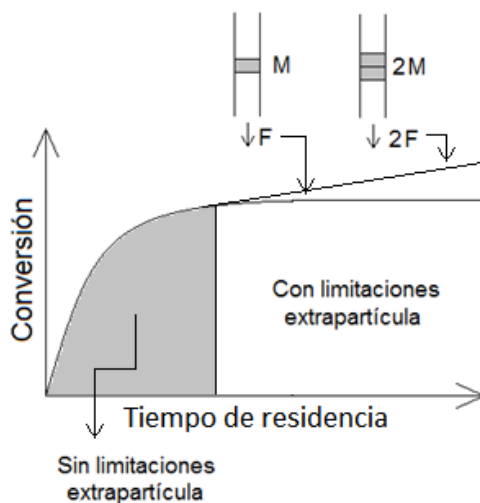


Para hacer los análisis de los productos, el reactor de moléculas modelo utiliza la cromatografía de gases. Para este propósito, se tiene un GC 5890 series HP con un detector tipo FID, y una columna DB-5. El programa de temperatura inicia manteniendo una temperatura en el horno de 70 °C, por 4 minutos, donde se separan los productos más livianos. Posteriormente, la temperatura se aumenta a una tasa de 30 °C/min, hasta 250 °C, donde la temperatura se mantiene por 16 minutos más, cuando se observan el fenantreno y otros productos pesados. La molécula que se utiliza como patrón interno es el triisopropilbenceno. Con los cromatogramas de los productos de reacción, fue posible calcular la conversión y la selectividad de la reacción, siguiendo el cambio en el área de los picos respectivos.

Al reactor de moléculas modelo también se le hizo un análisis que permitió definir las condiciones de flujo, en la que no existen limitaciones de transporte extrapartícula. En la sección 1.5.2 se mencionó un experimento presentado por Perego [11], el cual se basa en la asunción de que en ausencia de limitaciones de transporte convectivas, la conversión a un determinado tiempo espacial debe ser independiente de la velocidad lineal a través del lecho. La implementación y los resultados del experimento se presentaron en la sección 3.3.2. Por su parte, en el reactor de moléculas modelo se hizo un experimento análogo,

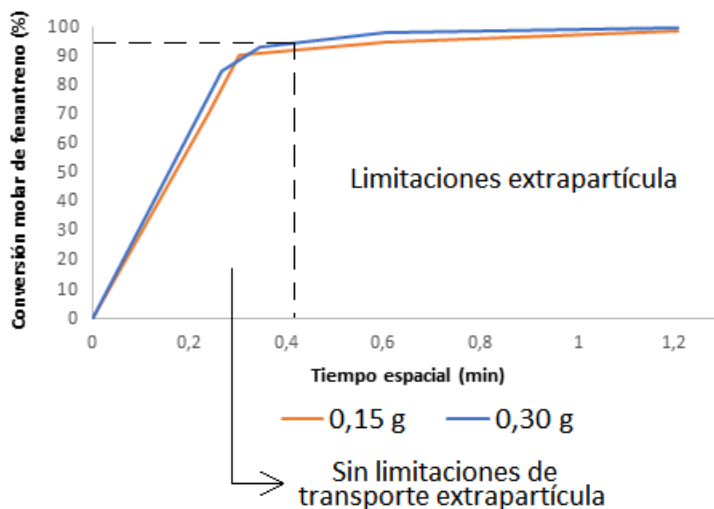


también. El experimento consiste en llevar a cabo dos series de reacciones; en la primera, con una masa de lecho ( $M$ ) y en la segunda, con dos veces la primera masa de lecho ( $2M$ ). Para ambas se varía el tiempo de residencia ( $\tau$ ) y se construye una gráfica, como la que se muestra en la gráfica 4.1.



**Gráfica 4.1** Representación gráfica del segundo experimento propuesto por Perego, para la determinación de la ausencia de limitaciones de transporte convectivo (adaptación por el autor de [11]).

Como ya se mencionó, cuando se alcanza la suficiente turbulencia (tiempos de residencia cortos), es posible garantizar que el limitante de la reacción es la difusión intraparticula o la disponibilidad de sitios activos. El resultado se muestra a continuación, en la gráfica 4.2.



**Gráfica 4.2** Resultados del experimento de propuesto por Perego, en la reacción de hidrorruptura a 300°C y 70 bar de presión, en el reactor de moléculas modelo (resultados presentados con el permiso de su autor, Mateo Martínez).

En la gráfica se puede evidenciar el efecto del tiempo de residencia sobre la conversión de la reacción, cuando se utilizaron 0,15 g y 0,30 g de catalizador, basado en alúmina. Flujos pequeños de reactivo implican grandes tiempos de residencia y por eso, altas conversiones. Aunque las gráficas parecen solaparse en la zona con limitaciones de transporte, la realidad es que la diferencia no es completamente visible, pues el tiempo de residencia es tan alto y aunque se pueden presentar limitaciones de transporte, el tiempo de contacto de las especies es suficiente para que la conversión en ambos casos sea casi del 100%.

Con el aumento del flujo (menor tiempo de residencia), se observa una disminución en la conversión. A 0,3 minutos (correspondiente a 0,8 mL/min), ocurre un cambio en la pendiente correspondiente al punto de transición del régimen, donde la turbulencia es suficiente para garantizar que los gradientes de concentración y temperatura al exterior del catalizador sean pequeños. Es entonces cuando se asegura que los efectos en la actividad serán debidos netamente a problemas difusionales intrapartícula, necesarios para garantizar la diferenciación de los catalizadores en base de sus propiedades estructurales.

### 4.3 Resultados

Después de garantizar las mejores condiciones de flujo, se procede con la evaluación de los catalizadores. Las condiciones de operación de este reactor se muestran en la tabla 4.1.

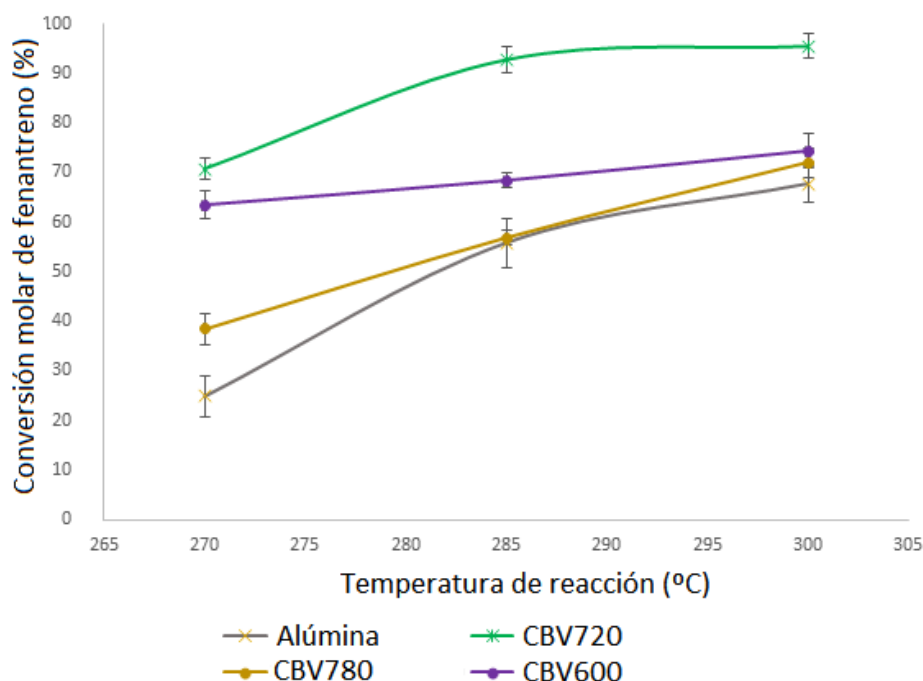
**Tabla 4.1** Condiciones de operación de la hidrorruptura de aceite mineral.

Presión	50 bar
Flujo de hidrocarburo	1 mL/min
Masa de catalizador	0,15 g
Composición másica del fenantreno	2 %
Composición del catalizador	Pt0,87%/(zeolita45%/Alúmina)
Diámetro de partícula	<0,45mm
Longitud de lecho	10 mm
LHSV	140,9 h <sup>-1</sup>

Aunque el LHSV parece tener un valor muy grande (tiempo de contacto bajos), cabe recordar que la cantidad de fenantreno en la mezcla es pequeña, por lo que tiempos de contacto muy grandes conllevan a la conversión total del reactivo, lo cual no es bueno para una técnica cuyo fin es diferenciar la actividad entre catalizadores. Por esta misma razón, se utilizaron temperaturas más bajas (entre los 270 °C y los 300 °C), que las implementadas en la hidrorruptura de aceite mineral.

En la gráfica 4.3 se puede observar el efecto de la temperatura en la conversión de fenantreno, utilizando diferentes catalizadores. En primer lugar, la gráfica muestra los

efectos positivos en la conversión de la reacción al mezclar la alúmina con la zeolita. La mejora en actividad catalítica es atribuida a la presencia de sitios ácidos tipo Brønsted en las zeolitas USY. Incluso la zeolita CBV780, que presenta baja densidad de sitios ácidos de acuerdo a los experimentos de quimisorción de isopropilamina (IPA) reportados en la tabla 1.3, presenta mayor actividad que la alúmina sola. Lo anterior indica que unos pocos sitios ácidos Brønsted pueden mejorar la actividad catalítica de la reacción. Este resultado concuerda con reportes anteriores en la literatura [80][81].



**Gráfica 4.3** Conversión en la reacción de hidrorruptura de fenantreno a diferentes temperaturas, cuando el sistema ha alcanzado un estado estable, y con diferentes catalizadores (resultados presentados con el permiso de su autor, Mateo Martínez).

La zeolita USY CBV600 es la que tiene mayor número de sitios ácidos Brønsted, entre las zeolitas comerciales utilizadas. Esto le confiere una actividad catalítica mucho mayor que la de la alúmina y la de la USY CBV780. Sin embargo, la mayoría de sus sitios ácidos no son bien aprovechados debido, probablemente, a problemas de accesibilidad debidos que su volumen de micro y mesoporo son muy pequeños, como se registró en la tabla 1.3.

Por otro lado, la zeolita CBV720 es una zeolita con mayor área superficial a costa de un menor número de sitios ácidos Brønsted, en comparación con la zeolita CBV600. Sin embargo, es la zeolita que presenta la mayor actividad, debido a que sus cavidades porosas permiten acceder a las moléculas hasta los sitios activos más internos del material.

Una de las principales diferencias en los resultados obtenidos entre un reactor y el otro, fue la diferencia de actividad presentada para las zeolitas CBV780 y CBV600. Si bien, para ambos reactores la zeolita con mayor conversión fue la CBV720, las dos técnicas arrojan

resultados distintos en términos de actividad para las otras dos zeolitas. En el caso del reactor que usa moléculas modelo, éste se operó con una concentración de fenantreno del 2 %, el otro 98 % corresponde a moléculas de ciclohexano que no son de gran tamaño, por lo que la mesoporosidad del catalizador no juega un papel tan importante en la reacción. Por dicha razón, presenta mayor actividad la zeolita CBV600, cuya acidez es alta. Por su parte, el aceite mineral es una mezcla compuesta en su totalidad por moléculas de gran tamaño, por lo que el transporte de masa es esencial en la actividad del catalizador. Es por esto que los grandes volúmenes de mesoporo que la zeolita CBV780 confiere al catalizador, lo hacen más activo que a los catalizadores basados en zeolita CBV600.

## 5. CONCLUSIONES

Se desarrolló un test catalítico que permitió evaluar la actividad de catalizadores a base de zeolitas USY en la reacción de hidrocracking de aceite, y cuyos resultados tuvieron una relación directa con las propiedades estructurales de los materiales. Dicho test consta de un reactor trifásico construido, diseñado y puesto en marcha durante esta investigación, y una técnica analítica, basada en la destilación de los productos de reacción.

También, se seleccionó una mezcla modelo cuyas propiedades físicas y químicas permitieron hacer reacciones de hidrorruptura en condiciones más cercanas a las industriales, comparado con lo logrado en reactores que operan con moléculas modelo. En términos prácticos y experimentales el aceite mineral presenta características interesantes como su bajo costo, su baja toxicidad (el aceite mineral es usado como base para productos cosméticos y de cuidado corporal), la baja composición en heteroátomos que desactiven el catalizador, y alta composición en moléculas de gran tamaño que ayudan a discriminar la actividad de las zeolitas en función de su mesoporosidad. Además, se encuentra en fase líquida, lo que evita el uso de otros solventes que suelen ser tóxicos como el ciclohexano, el tolueno o el pentano.

Se implementó una técnica analítica económica y reproducible, capaz de caracterizar los productos de reacción, siguiendo los cambios en la volatilidad, por medio de su curva de destilación. La técnica es una adaptación de la norma ASTM D086-11b. También, se implementó el método de destilación por termogravimetría, el cual es capaz de diferenciar los cortes de temperatura de los productos de reacción, con muestras considerablemente pequeñas.

El contrastar los resultados de dos reactores que operan con diferentes mezclas de hidrocarburos, fue útil en la interpretación de los resultados. Un primer análisis de los resultados del reactor de moléculas modelo podría insinuar que la zeolita CBV600 es un mejor catalizador para la reacción de hidrorruptura, que la zeolita CBV780. Sin embargo, los resultados con aceite mineral muestran una actividad mucho mayor en la zeolita CBV780. Esto se debe a que la mesoporosidad juega un papel más importante cuando se trata de mezclas compuestas en su totalidad, por moléculas de gran tamaño, como es el caso de una carga real. Es por esto que el reactor de parafinas aparece como un test que permite evaluar la actividad del catalizador a condiciones un poco más parecidas a las utilizadas en la industria.

Se halló que la composición zeolita-alúmina (45/55) pone en evidencia las diferencias estructurales de las zeolitas en el test catalítico. Cuando se probó con una composición de zeolita menor (23/77), las curvas de destilación de los productos de reacción se acercaron mucho, lo que no la hace una composición adecuada para hacer la comparación de los catalizadores.

La actividad medida por los test permitió determinar que se requiere un balance entre la acidez y la accesibilidad para una buena actividad catalítica. Ese es el caso de la zeolita CBV720, que presenta valores intermedios de volumen de mesoporo y acidez, comparada con las zeolitas CBV780 y CBV600 y que fue la zeolita más activa en el HC de aceite mineral USP. La selectividad hacia gasolina, en la hidrorruptura de aceite mineral da información indirecta de la densidad ácida de la zeolita. A mayor densidad mayor selectividad hacia gasolina como se observó con los catalizadores basados en zeolita CBV600.

El test con aceite térmico ofrece la posibilidad de estudiar la desactivación de los catalizadores, pero no es la mejor mezcla para estudiar el efecto de la accesibilidad o transporte en los materiales ya que los catalizadores a base de platino, son fácilmente envenenados por el azufre y el nitrógeno [45][68].

## 6. PERSPECTIVAS

Los test implementados hicieron posible relacionar las propiedades de las zeolitas con la actividad de los catalizadores, y a su vez, contrastar dichos resultados con test de actividad análogos llevados a cabo en un reactor con moléculas modelo. Sin embargo, para afinar la técnica, es indispensable hacer ajustes en el sistema de muestreo, con el fin de evitar la formación de neblina que repercuta en pérdidas de masa del producto de reacción y por lo tanto en el balance de masa de la operación. De esta forma sería posible calcular con exactitud la cantidad de gases formados en reacción. Además, resulta importante añadir un sistema de control de presión, con el cual se pueda inyectar hidrógeno de forma continua, de manera que el proceso sea lo más parecido a un proceso real. Además, un flujo continuo de gases plantea la posibilidad de implementar un sistema cromatográfico que permita evaluar la selectividad hacia gases.

Dado que ya se tiene estandarizado el método con las tres zeolitas estudiadas durante la investigación, el reactor debe ser empleado para probar los catalizadores sintetizados en el grupo. Con el reactor, además de evaluar la actividad, es posible hacer procesos de optimización de variables en la síntesis de catalizadores, en términos de conversión, actividad o rendimiento. También, se pueden evaluar cinéticas de desactivación añadiendo compuestos orgánicos nitrogenados y azufrados, los cuales se pueden seguir por cromatografía y otras técnicas analíticas. A su vez, es posible realizar todo tipo de reacciones en tres fases, como todas las reacciones de hidrotratamiento (HDS, HDN, HDM) y reacciones de dos fases como las reacciones de Fischer-Tropsch y Haber-Bosch. Para desarrollar reacciones con dos fases gaseosas como las mencionadas, solo se requieren cambiar las balas, pues tanto la de nitrógeno como la de hidrógeno tienen acceso a la zona reactiva, por las líneas 3 y 1 respectivamente (ver figura 2.3 de la sección 2.2.2 del capítulo 2). Es posible implementar otras técnicas de caracterización que brinden información acerca de insaturaciones, aromaticidad, concentración de heteromátomos, entre otras propiedades, a fin de proponer mecanismos de reacción más complejos y diferentes hipótesis de lo que sucede al interior del reactor.





## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] BP Statistical Review of World Energy, "Bp Statistical Research," *BP Statistical Review of World Energy*, vol. 67 th, no. 67th edition. p. 56, 2018.
- [2] World Energy Council, "World Energy Resources Oil | 2016," *World Energy Resources Oil 2016*. p. 91, 2016.
- [3] V. Simanzhenkov and R. Idem, *Crude Oil Chemistry*, 1st ed. United States Of America: CRC Press, 2003.
- [4] S. Matar, M. J. Mirbach, and H. A. Tayim, *Catalysis in Petrochemical Processes*, 1st ed. Boston London: Kluwer Academic Publishers, 1989.
- [5] S. Raseev, *Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining*, 1st ed. New York: Marcel Dekker, 2003.
- [6] J. R. Chang, S. L. Chang, and T. B. Lin, "γ-Alumina-supported Pt catalysts for aromatics reduction: A structural investigation of sulfur poisoning catalyst deactivation," *J. Catal.*, vol. 169, no. 1, pp. 338–346, 1997.
- [7] C. Peng, X. Fang, and R. Zeng, "Research and development of hydrocracking catalysts and technology," *Chem. Sci. Eng.*, vol. 12, no. 4, pp. 86–118, 2016.
- [8] D. Verboekend *et al.*, "Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: Milestones, challenges, and future directions," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 12, pp. 3331–3352, 2016.
- [9] M. Niwa; N. Katada; K. Okumura, *Characterization and design of zeolite catalysts: Solid acidity, shape selectivity and loading properties*, 1st ed. Tottori Japon: Springer, 2010.
- [10] V. W. Weekman, "Laboratory reactors and their limitations," *AIChE J.*, vol. 20, no. 5, pp. 833–840, 1974.
- [11] C. Perego, "Experimental methods in catalytic kinetics," *Catal. Today*, vol. 52, no. 2–3, pp. 133–145, 1999.
- [12] M. H. Al-Dahhan and M. P. Duduković, "Catalyst Bed Dilution for Improving Catalyst Wetting in Laboratory Trickle-Bed Reactors," *AIChE J.*, vol. 42, no. 9, pp. 2594–2606, 1996.
- [13] D. Jones; P. Pujadó, *Handbook of Petroleum Processing*, 1st ed. Chicago USA: Springer, 2006.
- [14] U. R. Chaudhuri, *Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering*, 1st ed. New York: CRC Press, 2011.

- [15] J. Scherzer and G. A. *Hydrocracking Science and Technology*, 1st ed. New York: Marcel Dekker, 1996.
- [16] S. Parkash, *Refining Processes Handbook*, 1st ed. New York: Elsevier, 2003.
- [17] W. C. Lyons, *Standard Handbook of Petroleum & Natural Gas Engineering*, 1st ed., vol. 1. Houston Texas: Gulf Publishing Company, 1996.
- [18] Y. Liu, L. Gao, L. Wen, and B. Zong, "Recent Advances in Heavy Oil Hydroprocessing Technologies," *Recent Patents Chem. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 22–36, 2012.
- [19] M. Ocelli, *Fluid Catalytic Cracking II, Concepts in Catalyst Design*, 1st ed. New York: American Chemical Society, 1991.
- [20] G. Valavarasu, M. Bhaskar, and K. S. Balaraman, "Mild hydrocracking - A review of the process, catalysts, reactions, kinetics, and advantages," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 7–8, pp. 1185–1205, 2003.
- [21] J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 3rd ed. New York: Marcel Dekker, 2014.
- [22] J. Govindhakannan, "Modeling of a hydrogenated vacuum gas oil hydrocracker," Doctoral Thesis, Chemical Engineering, Texas Tech University, Texas, 2003.
- [23] A. Sivena, "Hydrocracking Reaction Pathways of 1-Methylnaphthalene in a Continuous Fixed-Bed Reactor," Doctoral Thesis, Chemical Engineering, Imperial College London, London, 2015.
- [24] J. Ancheyta, *Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum*, 1st ed. New York: CRC Press, 2013.
- [25] S. M. Csicsery, "Shape-selective catalysis in zeolites," *Zeolites*, vol. 4, no. 3, pp. 202–213, Jul. 1984.
- [26] T. Zhang, C. Leyva, G. F. Froment, and J. Martinis, "Vacuum Gas Oil Hydrocracking on NiMo/USY Zeolite Catalysts. Experimental Study and Kinetic Modeling," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 3, pp. 858–868, Jan. 2015.
- [27] J. Zečević, G. Vanbutsele, K. P. De Jong, and J. A. Martens, "Nanoscale intimacy in bifunctional catalysts for selective conversion of hydrocarbons," *Nature*, vol. 528, no. 7581, pp. 245–254, 2015.
- [28] L. Palomeque, "Contribución a la elucidación del mecanismo de acción del vanadio en el proceso FCC," Tesis de doctorado, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2009.
- [29] H. Robson, K. P. Lillerud, X. Patterns, and N. Barrier, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, 3rd ed. Mulhouse Cedex, France: Elsevier, 2016.
- [30] L. E. Sandoval-Díaz, J. A. González-Amaya, and C. A. Trujillo, "General aspects of zeolite acidity characterization," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 215, pp. 229–243, 2015.

- [31] J. Weitkamp, "Catalytic Hydrocracking-Mechanisms and Versatility of the Process," *ChemCatChem*, vol. 4, no. 3, pp. 292–306, 2012.
- [32] G. F. Froment, "Kinetics of the hydroisomerization and hydrocracking of paraffins on a platinum containing bifunctional Y-zeolite," *Catal. Today*, vol. 1, no. 4, pp. 455–473, 1987.
- [33] S. Kotrel, H. Knözinger, and B. C. Gates, "The Haag-Dessau mechanism of protolytic cracking of alkanes," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 35–36, pp. 11–20, 2000.
- [34] R. Prins, "Hydrogen spillover. Facts and fiction," *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 5. American Chemical Society, Zurich, Switzerland, pp. 2714–2738, 2012.
- [35] A. Zhang, I. Nakamura, K. Aimoto, and K. Fujimoto, "Isomerization of n-Pentane and Other Light Hydrocarbons on Hybrid Catalyst. Effect of Hydrogen Spillover," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, no. 4, pp. 1074–1080, Apr. 1995.
- [36] W. Schwieger *et al.*, "Hierarchy concepts: Classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 12, pp. 3353–3376, 2016.
- [37] Z. International, "Zeolyst International," (*Visitada el 16 de mayo de 2019*) [Online]. Available: <https://www.zeolyst.com/>.
- [38] M. J. Remy *et al.*, "Dealuminated H-Y zeolites: Relation between physicochemical properties and catalytic activity in heptane and decane isomerization," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 30, pp. 12440–12447, 1996.
- [39] Calvin H Bartholomew, "Mechanisms of catalyst deactivation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 212, no. 1–2, pp. 17–60, 2001.
- [40] B. Guichard, M. Roy-Auberger, E. Devers, B. Rebours, A. A. Quoineaud, and M. Digne, "Characterization of aged hydrotreating catalysts. Part I: Coke depositions, study on the chemical nature and environment," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 367, no. 1–2, pp. 1–8, 2009.
- [41] S. M. Richardson, H. Nagaishi, and M. R. Gray, "Initial Coke Deposition on a NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bitumen Hydroprocessing Catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, no. 11, pp. 3940–3950, 1996.
- [42] K. Matsushita, A. Hauser, A. Marafi, R. Koide, and A. Stanislaus, "Initial coke deposition on hydrotreating catalysts. Part 1. Changes in coke properties as a function of time on stream," *Fuel*, vol. 83, no. 7–8, pp. 1031–1038, 2004.
- [43] D. K. Banerjee, K. J. Laidler, B. N. Nandi, and D. J. Patmore, "Kinetic studies of coke formation in hydrocarbon fractions of heavy crudes," *Fuel*, vol. 65, no. 4, pp. 480–484, 1986.
- [44] G. B. Mcvicker *et al.*, "Effect of Sulfur on the Performance and on the Particle Size and Location of Platinum in Pt/KL Hexane Aromatization Catalysts," *J. Catal.*, vol. 139, no. 1, pp. 48–61, Jan. 1993.
- [45] E. Furimsky, "Deactivation of hydroprocessing catalysts," *Catal. Today*, vol. 52, no. 4, pp. 381–495, Sep. 1999.

- [46] M. Sau, K. Basak, U. Manna, M. Santra, and R. P. Verma, "Effects of organic nitrogen compounds on hydrotreating and hydrocracking reactions," *Catal. Today*, vol. 109, no. 1–4, pp. 112–119, Nov. 2005.
- [47] C. N. Satterfield, "Trickle-bed reactors," *AIChE J.*, vol. 21, no. 2, pp. 209–228, 1975.
- [48] A. Atta, S. Roy, F. Larachi, and K. D. P. Nigam, "Cyclic operation of trickle bed reactors: A review," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 115, pp. 205–214, Aug. 2014.
- [49] J. Froment, Gilbert; Bischoff, Kenneth; De Wilde, *Chemical Reactor Analysis and Design*, 3rd ed. Belgium: John Wiley & Sons, 2011.
- [50] A. Gianetto and V. Specchia, "Trickle-bed reactors: state of art and perspectives," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 47, no. 13–14, pp. 3197–3213, Sep. 1992.
- [51] Y. Schuurman, "Aspects of kinetic modeling of fixed bed reactors," *Catal. Today*, vol. 138, no. 1–2, pp. 15–20, 2008.
- [52] J. C. Charpentier and M. Favier, "Some Liquid Holdup Experimental Data in Trickle-Bed Reactors for Foaming and Nonfoaming Hydrocarbons," *AIChE J.*, vol. 21, no. 6, pp. 1213–1218, 1975.
- [53] M. H. Al-Dahhan, F. Larachi, M. P. Dudukovic, and A. Laurent, "High-Pressure Trickle-Bed Reactors: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 8, pp. 3292–3314, Aug. 1997.
- [54] T. H. Gouw, R. L. Hinkins, and R. E. Jentoft, "Simulated distillation by gas chromatography: a computer program," *J. Chromatogr. A*, vol. 28, pp. 219–224, Jan. 1967.
- [55] ASTM Standard D86, "Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure," pp. 1–27, 2008.
- [56] Y. L. Shishkin, "Scanning calorimetry and thermogravimetry in analysis of petroleum systems. Determination of the component composition," *Chem. Technol. Fuels Oils*, vol. 42, no. 4, pp. 300–307, 2006.
- [57] H. Martinez-Grimaldo, H. Ortiz-Moreno, F. Sanchez-Minero, J. Ramírez, R. Cuevas-Garcia, and J. Ancheyta-Juarez, "Hydrocracking of Maya crude oil in a slurry-phase reactor. I. Effect of reaction temperature," *Catal. Today*, vol. 220–222, pp. 295–300, 2014.
- [58] H. Ortiz-Moreno, J. Ramírez, F. Sanchez-Minero, R. Cuevas, and J. Ancheyta, "Hydrocracking of Maya crude oil in a slurry-phase batch reactor. II. Effect of catalyst load," *Fuel*, vol. 130, pp. 263–272, 2014.
- [59] G. W. Bartlett and D. Subero, "An Investigation of The Effects of Pressure and Temperature on the Vapourization Characteristics of Crude Oil Using First Approximation Thermal Analysis," *J. Therm. Anal.*, vol. 32, pp. 1843–1854, 1987.
- [60] M. Guisnet, "'Ideal' bifunctional catalysis over Pt-acid zeolites," *Catal. Today*, vol. 218–219, pp. 123–134, 2013.
- [61] H. Kumar and G. F. Froment, "A Generalized Mechanistic Kinetic Model for the Hydroisomerization and Hydrocracking of Long-Chain Paraffins," pp. 4075–4090, 2007.

- [62] Ray Sinnott; Gavin Towler, *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*, 1st ed., vol. 6, no. 2. California, USA, 2008.
- [63] K. Chakarova, K. Hadjiivanov, G. Atanasova, and K. Tenchev, "Effect of preparation technique on the properties of platinum in NaY zeolite : A study by FTIR spectroscopy of adsorbed CO," vol. 264, pp. 270–279, 2007.
- [64] I. Mochida, K. Sakanishi, X. Ma, S. Nagao, and T. Isoda, "Deep hydrodesulfurization of diesel fuel: Design of reaction process and catalysts," *Catal. Today*, vol. 29, no. 1–4, pp. 185–189, 1996.
- [65] S. Limited, "Sasol Limited," (*Visitada el 25 de mayo de 2019*) [Online]. Available: <https://www.sasol.com/>.
- [66] H. Wiener, "Structural Determination of Paraffin Boiling Points," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 69, no. 1, pp. 17–20, Jan. 1947.
- [67] M. M. Smith, James; Van Ness, H. C.; Abbott, *Introducción a la termodinámica en Ingeniería Ingeniería Química*, 7th ed. México: McGraw-Hill, 2005.
- [68] P. Raybaud, "Catalysis by Transition Metal Sulfides: from molecular theory to industrial application," *Focus Catal.*, vol. 2014, no. 4, p. 8, Apr. 2014.
- [69] G. Ertl, *Diffusive Spreading in Nature, Technology and Society*. Cham: Springer International Publishing, 2018.
- [70] R. A. Beyerlein, C. Choi-feng, J. B. Hall, B. J. Huggins, and G. J. Ray, "Effect of steaming on the defect structure and acid catalysis of protonated zeolites," *Top. Catal.*, vol. 4, pp. 27–42, 1997.
- [71] H. Kumar and G. F. Froment, "A generalized mechanistic kinetic model for the hydroisomerization and hydrocracking of long-Chain paraffins," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 12, pp. 4075–4090, 2007.
- [72] M. Guisnet, "'Ideal' bifunctional catalysis over Pt-acid zeolites," *Catal. Today*, vol. 218–219, pp. 123–134, Dec. 2013.
- [73] P. Kortunov *et al.*, "The Role of Mesopores in Intracrystalline Transport in USY Zeolite: PFG NMR Diffusion Study on Various Length Scales," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 37, pp. 13055–13059, Sep. 2005.
- [74] M. Y. Kim *et al.*, "Effect of Al content on hydrocracking of n-paraffin over Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Catal. Commun.*, vol. 26, no. 3, pp. 78–82, 2012.
- [75] N. Batalha, L. Pinard, C. Bouchy, E. Guillon, and M. Guisnet, "n -Hexadecane hydroisomerization over Pt-HBEA catalysts . Quantification and effect of the intimacy between metal and protonic sites," *J. Catal.*, vol. 307, pp. 122–131, 2013.
- [76] C. S. Laxmi Narasimhan, J. W. Thybaut, J. A. Martens, P. A. Jacobs, J. F. Denayer, and G. B. Marin, "A unified single-event microkinetic model for alkane hydroconversion in different aggregation states on Pt/H-USY-zeolites," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 13, pp. 6750–6758, 2006.

- [77] J. L. Agudelo, E. J. M. Hensen, S. A. Giraldo, and L. J. Hoyos, "Influence of steam-calcination and acid leaching treatment on the VGO hydrocracking performance of faujasite zeolite," *Fuel Process. Technol.*, vol. 133, pp. 89–96, May 2015.
- [78] J. A. Martens, M. Tielen, P. A. Jacobs, and J. Weitkamp, "Estimation of the void structure and pore dimensions of molecular sieve zeolites using the hydroconversion of n-decane," *Zeolites*, vol. 4, no. 2, pp. 98–107, 1984.
- [79] A. Martínez, M. A. Arribas, and S. B. C. Pergher, "Bifunctional noble metal/zeolite catalysts for upgrading low-quality diesel fractions: Via selective opening of naphthenic rings," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 8, pp. 2528–2542, 2016.
- [80] E. Benazzi, L. Leite, N. Marchal-George, H. Toulhoat, and P. Raybaud, "New insights into parameters controlling the selectivity in hydrocracking reactions," *J. Catal.*, vol. 217, no. 2, pp. 376–387, 2003.
- [81] L. Galperin, J. Bricker, and J. Holmgren, "Effect of support acid–basic properties on activity and selectivity of Pt catalysts in reaction of methylcyclopentane ring opening," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 239, no. 1–2, pp. 297–304, Jan. 2003.
- [82] K. Sing, "The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 187–188, pp. 3–9, Aug. 2001.
- [83] J. Landers, G. Y. Gor, and A. V. Neimark, "Density functional theory methods for characterization of porous materials," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 437, pp. 3–32, Nov. 2013.
- [84] W. Lutz, "Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties—A Case Revisited," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, pp. 1–20, 2014.
- [85] Y. Osorio Pérez, L. A. P. Forero, D. V. C. Torres, and C. A. Trujillo, "Brønsted acid site number evaluation using isopropylamine decomposition on Y-zeolite contaminated with vanadium in a simultaneous DSC-TGA analyzer," *Thermochim. Acta*, vol. 470, no. 1–2, pp. 36–39, 2008.

# A. ANEXO I - Descripción de las técnicas de caracterización implementadas en las zeolitas

En este anexo se describen brevemente las técnicas utilizadas para determinar las principales propiedades de las zeolitas, relacionadas con la actividad catalítica.

## Caracterización por fisisorción de nitrógeno

La fisisorción (adsorción de gases) es un proceso de equilibrio mediante el cual un compuesto o elemento químico (adsorbato) se adhiere a la superficie de un material. Este proceso es utilizado para determinar propiedades estructurales de diferentes materiales. El método consiste en un procedimiento punto a punto. Se trata de un sistema a vacío en el que se sitúa una determinada cantidad de muestra; posteriormente se inyectan pequeñas cantidades de adsorbato y a cada etapa se le permite alcanzar el equilibrio de adsorción. Al conjunto de puntos obtenidos en el equilibrio, se les conoce como isoterma de adsorción, pues el proceso se lleva a cabo a la temperatura de ebullición del adsorbato, a la presión del lugar donde se hace la operación [82]. Para la interpretación de los datos se utilizan diferentes modelos matemáticos. El primero fue desarrollado por Langmuir, y en él se hacen dos supuestos:

- 1- Todos los sitios de adsorción del material son equivalentes.
- 2- El calor de adsorción no depende del grado de ocupación de los sitios adsorbidos.

Un modelo más elaborado, llamado el modelo BET, considera que la monocapa, que es la primera capa que se forma con moléculas del gas adsorbido, puede hacer las veces de sustrato proporcionando aproximaciones muy buenas en rangos intermedios de presión, pero subestima la adsorción a bajas presiones y sobreestima la adsorción a altas presiones.

Por su parte, el método de la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés), o en su forma más refinada, teoría del funcional de la densidad no localizado (NLDFE), es un enfoque que tiene en consideración la complejidad de la histéresis en las isotermas de adsorción, relacionada estrechamente con las especificaciones geométricas de la estructura porosa, la inherente metaestabilidad de un fluido confinado, fenómenos de bloqueo de poro y efectos de pared, así como la inestabilidad en las capas de adsorción y la cavitación de fluidos condensados [83].

Para llevar a cabo la fisisorción, se utilizó un equipo Autosorb 1-C de la marca Quantachrome para tomar las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 74 K en Bogotá donde la presión atmosférica es de 565 Torr, utilizando masas cercanas a 100,00 mg de muestra. El procedimiento inicia con una etapa de desgasificación a 300 °C por alrededor de 5 horas. Las isotermas de las muestras constan de 59 puntos dentro del rango de presiones relativas ( $P/P_0$ ) de 0,01 a 0,99; con 25 de los puntos para el proceso de

desorción. Se llevó a cabo un análisis de distribución de tamaño de mesoporos y otras propiedades por medio de métodos de simulación molecular por Teoría funcional de densidad no local (NL-DFT por sus siglas en inglés), utilizando el un kernel de adsorción de nitrógeno, para poros de zeolitas [83].

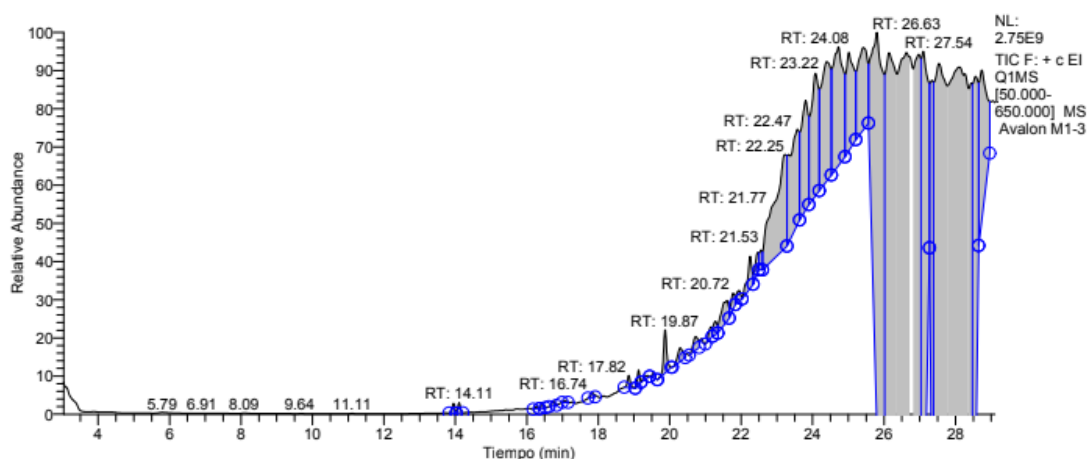
### **Caracterización por quimisorción de isopropilamina**

Los sitios ácidos Brønsted presentes en las zeolitas HY y USY pueden ser cuantificados mediante la reacción de descomposición de isopropilamina (IPA) usando un analizador termogravimétrico (TGA). En este caso se utilizó un analizador térmico simultáneo de alta presión Linseis. En un crisol de cerámica de 90  $\mu$ L se colocaron aproximadamente 0,2 g de zeolita, la cual fue activada calentando a 3°C/min hasta 400 °C en atmósfera de vacío. Una fría la muestra, se le agregan 2 mL de IPA y se deja reposar por 10 minutos. Después, se calienta a 10°C/min hasta 300 °C, y posteriormente se aumenta la rampa a 5 °C/min y se lleva hasta 400 °C. Se observan dos pérdidas de masa durante cada rampa de calentamiento. La primera pérdida de masa registrada corresponde a la IPA fisisorbida que se evapora por efecto de la temperatura. Por otro lado, la segunda pérdida de masa ocurre alrededor de 325 °C y corresponde a la reacción descomposición de las moléculas de IPA quimisorbidas en los sitios ácidos Brønsted. Para la cuantificación del número de sitios ácidos Brønsted se tuvo en cuenta el porcentaje de agua presente en cada zeolita obtenido durante la activación en vacío, y se asumió que cada molécula de IPA adsorbida ocupa un sitio ácido Brønsted durante la reacción [85].

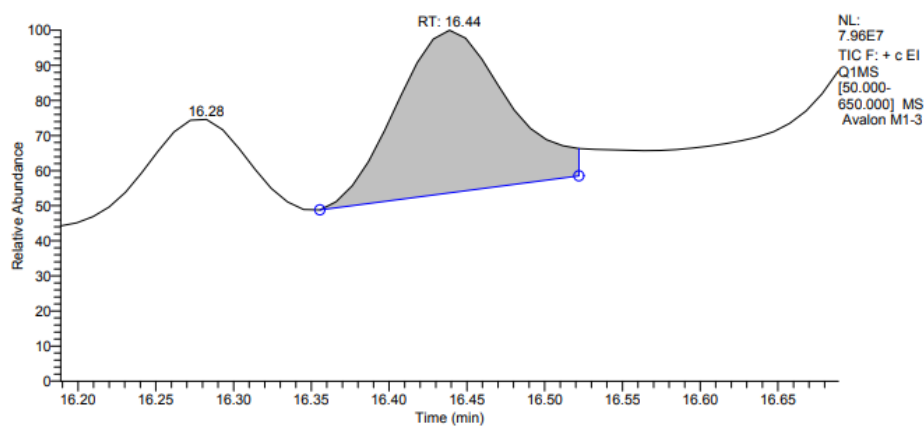
## **B. ANEXO II – Caracterización del aceite mineral**



En colaboración con la Corporación Autónoma Regional de Cundinamarca (CAR), fue posible hacer una espectroscopía de masas acoplada a cromatografía de gases a una muestra del aceite mineral. Se identificaron más de 100 compuestos, entre 6 y 36 carbonos. A continuación, se presentan algunos de los resultados.

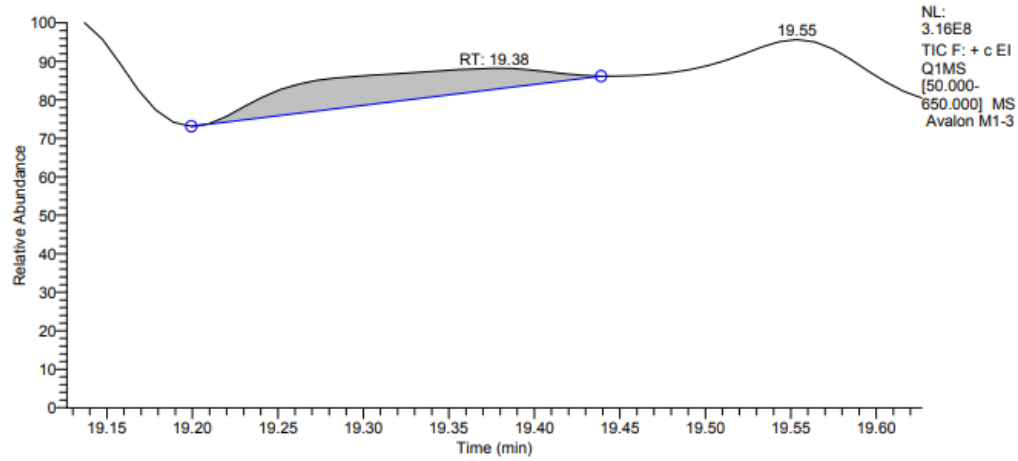


**Gráfica 1. Anexo II.** Cromatograma general de la separación de aceite mineral.



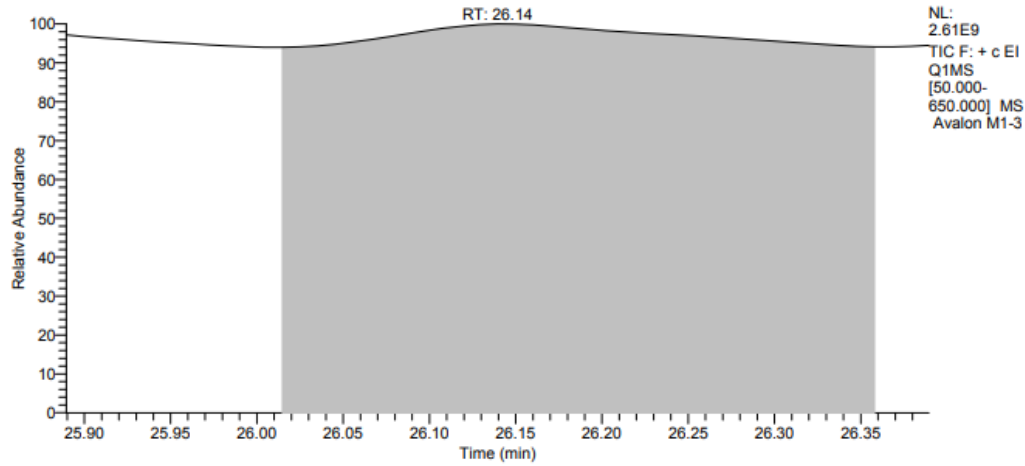
Compound Name	Probability	Molecular Formula	RT
Perhydrophenanthrene, (4aá, 4bá, 8aá, 10aá)-	14.86	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>	16.44
Anthracene, tetradecahydro-, (4aá, 8aá, 9aá, 10aá)-	11.08	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>	16.44
Anthracene, tetradecahydro-	8.93	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>	16.44

**Gráfica 2. Anexo II.** Identificación de algunos de los picos presentes en el cromatograma del aceite mineral



Compound Name	Probability	Molecular Formula	RT
17-Pentatriacontene	35.48	C <sub>35</sub> H <sub>70</sub>	19.38
Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-	26.47	C <sub>54</sub> H <sub>108</sub> Br <sub>2</sub>	19.38
1-Hexacosanol	4.34	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> O	19.38

**Gráfica 3. Anexo II.** Identificación de algunos de los picos presentes en el cromatograma del aceite mineral.



Compound Name	Probability	Molecular Formula	RT
17-Pentatriacontene	36.03	C <sub>35</sub> H <sub>70</sub>	26.14
Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-	24.72	C <sub>54</sub> H <sub>108</sub> Br <sub>2</sub>	26.14
1-Hexacosanol	4.88	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> O	26.14

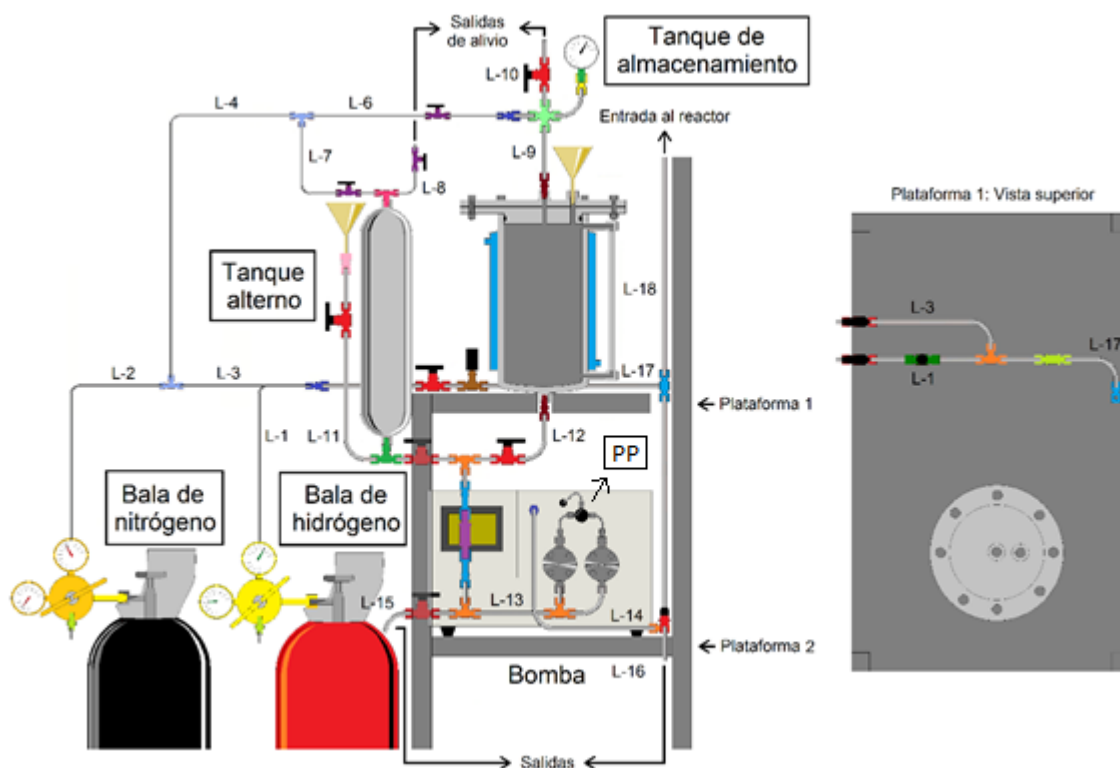
**Gráfica 4. Anexo II.** Identificación de algunos de los picos presentes en el cromatograma del aceite mineral

## C. ANEXO III – Operación del equipo

Con el objetivo de desarrollar una técnica que ofrezca información que permita relacionar la actividad y selectividad de catalizadores, con sus propiedades fisicoquímicas, en esta guía se explica de forma general cómo debe ser usado el equipo de reacción y el montaje de destilación con el que se caracterizan los productos de reacción.

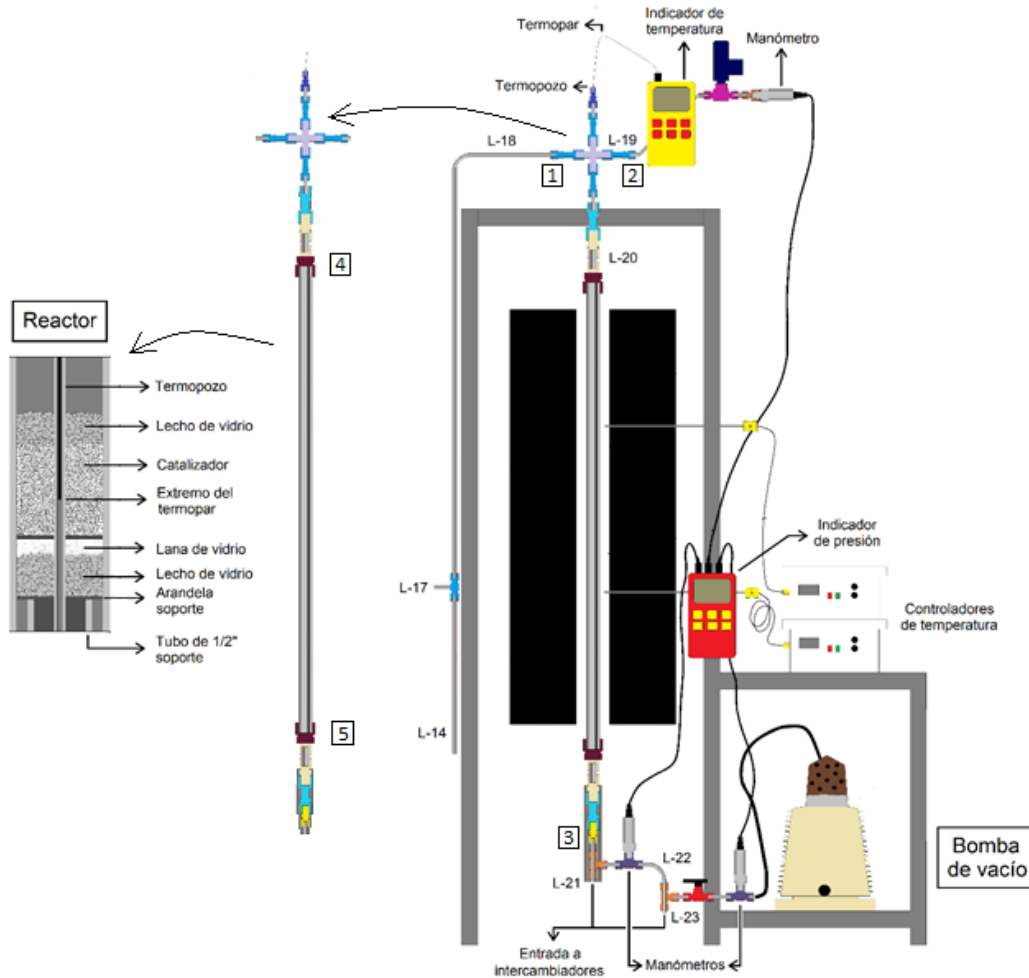
### El reactor

En primer lugar, se debe cargar el hidrocarburo en el tanque de almacenamiento, por medio del embudo, situado en la parte superior, como se aprecia en la figura 1 anexo III. En la parte derecha del tanque se aprecia una mirilla de vidrio, útil para hacer seguimiento al nivel del aceite. Para bombear el líquido es necesario abrir la válvula en la línea 12 (L-12). En la bomba hay un punto de purga (ver PP en figura 1 anexo 4) donde se debe situar una jeringa. Por medio de la jeringa es posible purgar todo el aire que puede estar presente en la línea antes de la bomba.



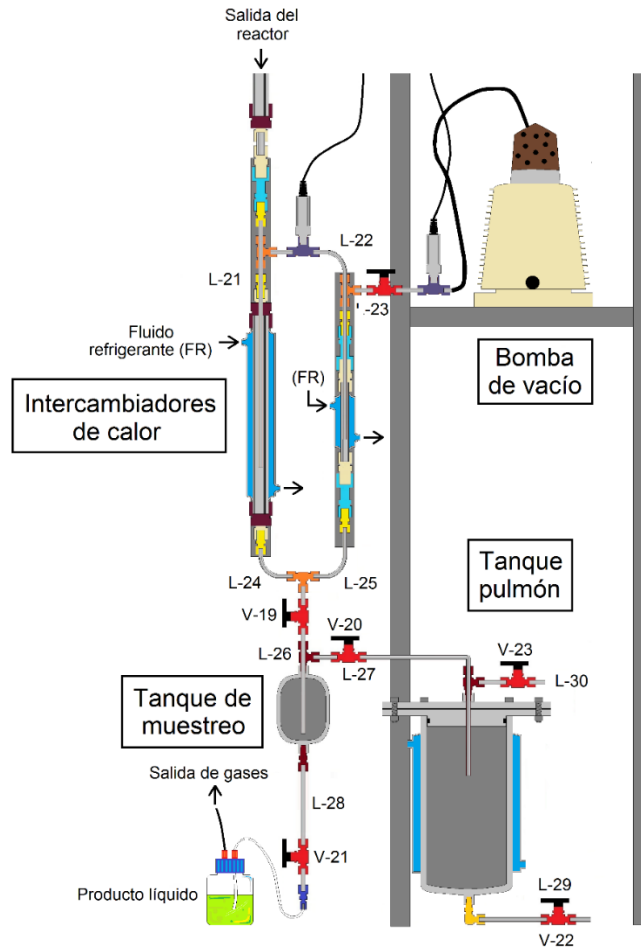
**Figura 1. Anexo III.** Zona de almacenamiento del reactor

El catalizador se prepara mediante la metodología 2, planteada en el capítulo 3. Para cargar el catalizador al reactor, es necesario desprender las piezas OD en los puntos 1, 2 y 3, con ayuda de llaves de 9/16" y 1/2". Posteriormente, con una llave 1 1/2" con la ayuda de una prensa se desprenden las piezas OD de los puntos 4 y 5.



**Figura 1. Anexo III. Zona de almacenamiento del reactor.**

Para ingresar el lecho, primero se sitúa en el fondo del tubo de 1", un tubo soporte de 1/2"; sobre este tubo se soporta primero un lecho de esferas de vidrio que permite posicionar el lecho a la altura correcta. Posteriormente lana de vidrio para evitar que las partículas más pequeñas de catalizador se cuelen por los intersticios. Sobre la lana se ubica una arandela metálica (diámetro externo de 18 mm e interno de 3 mm), y sobre ella, el lecho catalítico. Finalmente se ubican más esferas de vidrio, con el fin de dispersar el líquido en toda el área transversal. El centro del lecho catalítico debe quedar a 46 cm de la parte alta del tubo (así se garantiza que quede ubicado en la zona isotérmica, explicada en el capítulo 2). Luego de montar el lecho se sitúa el reactor nuevamente en posición y se procede a hacer pruebas de estanqueidad. Para ello, se abre la bala de nitrógeno, y su válvula reguladora; también se abre la válvula de la línea 3, que conecta con la zona de reacción (ver figura 1. Anexo III). Con suficiente presión es posible encontrar las fugas utilizando agua con jabón. Para aumentar hacer la detección más fina, es posible usar hidrógeno y un detector de gases combustibles.



**Figura 3. Anexo III.**

Para empezar la operación, primero se debe ingresar el hidrógeno al sistema. Para ello es necesario cerrar la bala de nitrógeno y la válvula en la línea 3. Posteriormente se abre la válvula que conecta al hidrógeno con el sistema, y lentamente, con ayuda de la válvula reguladora, se va dando ingreso al gas. Las válvulas que dan salida al reactor, como la 21, 22 y 23 (ver figura 3. Anexo III), debe estar cerradas. Posteriormente, se encienden las resistencias y se ponen los valores en los controladores tales que garanticen la temperatura deseada dentro del reactor. Para determinar las temperaturas en los controladores (ver figura 2. Anexo III), es necesario utilizar la tabla 1 del anexo III.

**Tabla 1. Anexo III.** Temperatura al interior del reactor en función de las temperaturas de los controladores. Esta tabla sólo es válida si se mantienen las posiciones de los termopares de los hornos.

Temp. controlador superior	Temp. controlador inferior	Temp. reactor
258 °C	248 °C	300 °C
278 °C	267 °C	320 °C
297 °C	282 °C	335 °C
315 °C	298 °C	350 °C

Una vez la zona reactiva ha alcanzado la temperatura de reacción, se da inicio al flujo en la bomba. Aproximadamente 30 minutos después de iniciado el flujo, el líquido llega a la zona reactiva, lo que se registra en una leve disminución en la temperatura.

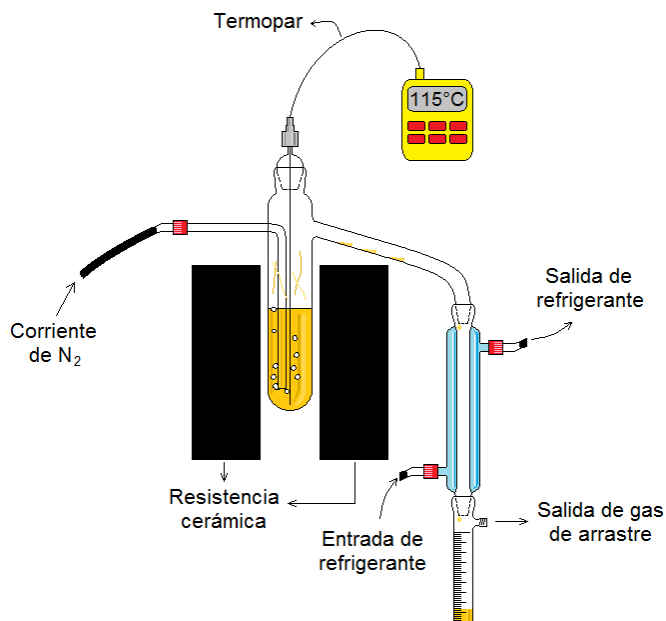
Pasada la primera hora después del registro de la disminución de la temperatura, se toma el primer muestreo. En operación, las válvulas 19 y 20 están abiertas mientras que la 21 se encuentra cerrada. Para hacer el muestreo, las válvulas 19 y 20 deben ser cerradas y la 21 abierta. La apertura de la válvula 21 debe hacerse con mucha precaución, pues la presión dentro del tanque es de 50 bar. Cuando se recolecta todo el líquido del tanque de muestreo, es necesario cerrar la válvula 21 y después abrir la válvula 20 y por último, la 19. Hacerlo en ese orden es clave, si se desea evitar caídas muy grandes de presión dentro del sistema.

El reactor se puede operar por un tiempo indefinido, pero en los experimentos hechos en esta investigación, el reactor se operó el tiempo suficiente para que las reacciones alcanzaran el estado estable. El estado estable se definió en la sección 3.3.1 del capítulo 3.

Para apagar el equipo primero se debe apagar la bomba, posteriormente las resistencias y cerrar todas las válvulas de las balas y de salida y entrada al reactor. Para vaciar controladamente el hidrógeno, la válvula 23 está conectada a una manguera que conecta con un extractor de gases.

## **La técnica de destilación**

Para evaluar los cambios en la volatilidad de los componentes, se implementó la destilación simple adaptada de la norma ASTM D086-11b. Cada hora de operación de reactor es recolectada una muestra. Aproximadamente 50 mL deben ser situados en el montaje de destilación (ver figura 4. Anexo III).



**Figura 4. Anexo III.** Montaje utilizado para la determinación de la curva de destilación (CD) de una mezcla de hidrocarburos.

Se inicia el calentamiento con una rampa de 20 °C/min. Después de unos minutos el líquido empieza a evaporar y es el gas de arrastre quien lo conduce hacia el condensador para finalmente ser recibido en la bureta. Se deben registrar los datos en la siguiente tabla 2. Anexo III.

**Tabla 2. Anexo III.** Tabla con la información que debe ser diligenciada para crear la curva de destilación de un aceite.

Muestra # -	
Fecha:	
Volumen total de muestra (mL):	
Vol acumulado recogido (mL)	Temperatura de ebullición (°C)

El volumen acumulado debe ser normalizado con el volumen total de muestra y finalmente se construye la gráfica de porcentaje volumétrico versus temperatura de ebullición.

Para hacer el análisis de las curvas se tiene la sección 3.3 del capítulo 3.